

PAT-NO: JP411116611A
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 11116611 A
TITLE: PHOTOPOLYMERIZABLE COMPOSITION
PUBN-DATE: April 27, 1999

INVENTOR-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
KIMURA, YOSHIO	N/A
HAGIWARA, TOSHIO	N/A

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
TOKUYAMA SEKIYU KAGAKU KK	N/A

APPL-NO: JP09294894

APPL-DATE: October 13, 1997

INT-CL (IPC): C08F002/50, C08F004/00 , G03F007/027 , C08F020/10 ,
C08F290/00
 , C09D004/00 , C09D005/00 , C09J004/00

ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a photopolymerizable composition capable of polymerizing coating materials, inks, photoresist adhesives, etc., in a short time irradiation of light from visible light to near infrared region in high sensitivity by containing an organic boron compound as photo radical initiator, an organic cationic pigment compound as pigment, a photo acid generator and an organic pigments a photosensitizer.

SOLUTION: This photopolymerizable composition consists of monomers and/or oligomers having at least one polymerizable functional group having ethylenic unsaturated bond, an organic cationic pigment compound having

absorption is
visible or infrared region, a photo acid generator, an organic azo-
bis compound
as photo radical initiator and one or more kinds of organic pigments
selected
from azo pigments, anthraquinone pigments, isoindolinone pigments,
indigo
pigments, quinacridone pigments, diaxazine pigments, phthahnone
pigments,
perylene pigments, methine pigments, azomethine pigments as photo
sensitizers.

COPYRIGHT: (C)1999,JPO

DERWENT-ACC-NO: 1999-323540

DERWENT-WEEK: 199930

COPYRIGHT 2007 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Photopolymerising composition - includes
organo-boron compound, organic cationic dye, optical acid
generator and e.g. azo, anthraquinone, quinacridone or
methine pigment

PATENT-ASSIGNEE: TOKUYAMA SEKIYU KAGAKU KK[TOUS]

PRIORITY-DATA: 1997JP-0294894 (October 13, 1997)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE
PAGES MAIN-IPC		
JP 11116611 A	April 27, 1999	N/A
019 C08F 002/50		

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO
APPL-DATE		
JP 11116611A	N/A	1997JP-0294894
October 13, 1997		

INT-CL (IPC): C08F002/50, C08F004/00, C08F020/10, C08F290/00,
C09D004/00, C09D005/00, C09J004/00, G03F007/027

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 11116611A

BASIC-ABSTRACT:

A photopolymerising composition comprises: (A) monomer and/or oligomer which has at least one polymerising functional group having ethylenic unsaturated bond; (B) an organic cationic dye compound having absorption in visible or near IR range; (C) an organic boron compound; (D) optical acid generator; and (E) azo, anthraquinone, isoindolinone, indigo, quinacridone, dioxazine, phthalone, perylene, methine and/or azomethine pigment.

USE - The composition is useful for adhesives, fillers, sealing agents, resin coatings, coated film agents, inks, photoresists and printing plate material etc.

ADVANTAGE - The composition can polymerise with high sensitivity even in the presence of oxygen.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/0

TITLE-TERMS: PHOTOPOLYMERISE COMPOSITION ORGANO BORON COMPOUND
ORGANIC CATION

DYE OPTICAL ACID GENERATOR AZO ANTHRAQUINONE QUINACRIDONE
METHINE
PIGMENT

DERWENT-CLASS: A81 A82 A89 E24 G02 G03 G08 P84

CPI-CODES: A08-C01; A08-C07; A08-D01; E05-C; E10-A09B1; E25; G02-A01; G02-A02;
G03-B01; G03-B02; G04-B02; G05-A; G06-D05; G06-F03C; G06-F03D;

CHEMICAL-CODES:

Chemical Indexing M4 *01*

Fragmentation Code

D013 D019 D021 D022 D023 D024 D025 D029 D611 D699
G013 G014 G017 G019 G100 H602 H608 H609 H641 H642
H643 J5 J522 K0 K534 L3 L355 L399 L9 L930
L999 M1 M121 M123 M129 M143 M145 M149 M210 M211
M240 M280 M281 M320 M412 M512 M520 M531 M532 M540
M782 M903 M904 Q130 Q331 Q332 Q338 Q349 Q606 R043
W003 W030 W335

Markush Compounds

199927-FJW01-K 199927-FJW01-M

Chemical Indexing M4 *02*

Fragmentation Code

D013 D611 F012 F014 F015 F016 F019 F543 F599 H7
H720 J5 J523 L9 L910 L999 M1 M116 M119 M280
M320 M412 M511 M522 M530 M540 M782 M903 M904 Q130
Q331 Q332 Q338 Q349 Q606 R043 W003 W030 W335

Markush Compounds

199927-FJW02-K 199927-FJW02-M

Chemical Indexing M4 *03*

Fragmentation Code

D012 D014 D021 D025 D611 D621 G024 G036 G211 H2
H211 H6 H602 H609 H643 J5 J522 J562 L9 L930
M1 M116 M280 M320 M412 M512 M520 M531 M540 M782
M903 M904 Q130 Q331 Q332 Q338 Q349 Q606 R043 W003
W030 W335
Markush Compounds
199927-FJW03-K 199927-FJW03-M

Chemical Indexing M4 *04*

Fragmentation Code
D011 D019 D022 D029 E350 H602 H608 H641 H642 J5
J522 M210 M211 M240 M280 M281 M282 M320 M412 M511
M520 M530 M540 M782 M903 M904 Q130 Q331 Q332 Q338
Q349 Q606 R043 W003 W030 W335
Ring Index
06261
Markush Compounds
199927-FJW05-K 199927-FJW05-M

Chemical Indexing M4 *05*

Fragmentation Code
D011 D019 D023 D029 E570 G010 G019 G100 H181 H182
H201 H202 H541 H542 H602 H608 H641 H642 J011 J012
J013 J014 J331 J332 J341 J342 M122 M129 M136 M139
M210 M211 M212 M262 M272 M273 M281 M282 M320 M412
M511 M520 M530 M531 M532 M540 M782 M903 M904 Q130
Q331 Q332 Q338 Q349 Q606 R043 W003 W030 W335
Ring Index
06139 66747
Markush Compounds
199927-FJW04-K 199927-FJW04-M

Chemical Indexing M4 *06*

Fragmentation Code
D013 D014 D019 E350 G010 G013 G016 G019 G100 H211
H212 H541 H542 J5 J523 K534 K599 L9 L930 L999
M121 M129 M145 M149 M210 M211 M212 M240 M272 M273
M280 M281 M282 M283 M320 M412 M511 M520 M530 M531
M532 M533 M540 M782 M903 M904 Q130 Q331 Q332 Q338
Q349 Q606 R043 W003 W030 W335
Ring Index
07309
Markush Compounds
199927-FJW06-K 199927-FJW06-M

Chemical Indexing M4 *07*

Fragmentation Code
D013 D019 D021 D022 D023 D024 D029 D300 D399 D602
D699 H602 H608 H609 H641 H642 H643 H7 H720 J5
J522 M1 M116 M210 M211 M240 M280 M281 M282 M283

M320 M412 M512 M520 M530 M540 M782 M903 M904 Q130
Q331 Q332 Q338 Q349 Q606 R043 W003 W030 W335
Markush Compounds
199927-FJW07-K 199927-FJW07-M

Chemical Indexing M4 *08*

Fragmentation Code

G022 G029 G331 G399 H1 H101 H142 K0 L9 L951
L999 M1 M114 M280 M320 M414 M510 M520 M532 M540
M782 M903 M904 Q130 Q331 Q332 Q338 Q349 Q606 R043
W003 W030 W335

Markush Compounds

199927-FJW08-K 199927-FJW08-M

Chemical Indexing M4 *09*

Fragmentation Code

D013 D014 D016 D019 D601 D602 D621 D622 E400 E499
H1 H181 H2 H201 H7 H724 H725 K0 L7 L721
M1 M126 M134 M210 M211 M212 M240 M273 M282 M283
M313 M315 M321 M332 M343 M412 M512 M520 M530 M540
M640 M782 M903 M904 Q130 Q331 Q332 Q338 Q349 Q606
R043 W003 W030 W335

Markush Compounds

199927-FJW09-K 199927-FJW09-M

Chemical Indexing M3 *10*

Fragmentation Code

B405 B505 B605 B720 B744 B809 B831 F010 F019 F020
F021 F029 G001 G002 G010 G011 G012 G013 G019 G020
G021 G022 G029 G030 G039 G040 G050 G100 G111 G112
G113 G221 G299 G553 G563 H713 H716 H721 H722 H723
H731 M121 M122 M123 M124 M125 M126 M129 M144 M210
M211 M212 M213 M214 M215 M216 M220 M221 M222 M223
M224 M225 M226 M231 M232 M233 M240 M250 M280 M281
M282 M283 M311 M312 M313 M314 M315 M316 M320 M321
M322 M323 M331 M332 M333 M340 M342 M351 M391 M392
M393 M411 M510 M520 M521 M522 M523 M530 M531 M532
M533 M540 M541 M542 M543 M620 M630 M782 M903 M904
Q130 Q331 Q332 Q338 Q349 Q606 R043

Markush Compounds

199927-FJW10-K 199927-FJW10-M

Chemical Indexing M3 *11*

Fragmentation Code

B405 B505 B605 B720 B744 B809 B831 F010 F019 F020
F021 F029 G001 G002 G010 G011 G012 G013 G019 G020
G021 G022 G029 G030 G039 G040 G050 G100 G111 G112
G113 G221 G299 G553 G563 H713 H716 H721 H722 H723
H731 M121 M122 M123 M124 M125 M126 M129 M144 M210
M211 M212 M213 M214 M215 M216 M220 M221 M222 M223

M224 M225 M226 M231 M232 M233 M240 M250 M280 M281
M282 M283 M311 M312 M313 M314 M315 M316 M320 M321
M322 M323 M331 M332 M333 M340 M342 M351 M391 M392
M393 M411 M510 M520 M521 M522 M523 M530 M531 M532
M533 M540 M541 M542 M543 M620 M630 M772 M782 M903
M904 Q130 Q331 Q332 Q338 Q349 Q606 R043

Markush Compounds

199927-FJW11-K 199927-FJW11-M

Chemical Indexing M3 *12*

Fragmentation Code

F010 F019 F020 F021 F029 G001 G002 G010 G011 G012
G013 G019 G020 G021 G022 G029 G030 G039 G040 G050
G100 G111 G112 G113 G221 G299 G553 G563 H121 H141
H161 H181 H713 H716 H721 H722 H723 H731 K0 L7
L722 M121 M122 M123 M124 M125 M126 M129 M143 M210
M211 M212 M213 M214 M215 M216 M220 M221 M222 M223
M224 M225 M226 M231 M232 M233 M240 M273 M280 M281
M282 M283 M311 M312 M313 M314 M315 M316 M320 M321
M322 M323 M331 M332 M333 M340 M342 M373 M391 M392
M393 M413 M414 M415 M416 M510 M520 M521 M522 M523
M530 M531 M532 M533 M540 M541 M542 M543 M620 M650
M772 M782 M903 M904 Q130 Q331 Q332 Q338 Q349 Q606
R043

Markush Compounds

199927-FJW11-K 199927-FJW11-M

ENHANCED-POLYMER-INDEXING:

Polymer Index [1.1]

018 ; P0464*R D01 D22 D42 F47 ; H0237*R ; M9999 M2017 ; M9999
M2186
; M9999 M2813

Polymer Index [1.2]

018 ; ND04 ; Q9999 Q6644*R ; Q9999 Q9007 ; Q9999 Q9018 ; Q9999
Q7114*R
; Q9999 Q8684 Q8673 Q8606 ; Q9999 Q8797 Q8775 ; Q9999 Q8242 Q8173
; Q9999 Q8800 Q8775 ; K9676*R ; K9483*R ; K9790*R

Polymer Index [1.3]

018 ; D01 D26 D11 D10 D53 D51 D58 D63 D88 F89 F41 ; R05388 G0975
D01 D11 D10 D12 D26 D51 D55 D57 D58 D63 D93 F41 F91 ; A999 A771
; A999 A179 A157 ; K9790*R

Polymer Index [1.4]

018 ; D01 D26 D11 D10 D23 D22 D75 D31 D42 D53 D51 D58 D63 D87 F89
F41 F34 ; A999 A771 ; A999 A179 A157 ; K9790*R

Polymer Index [1.5]

018 ; D01 D26 D11 D10 D54 D51 D57 D58 D63 D90 F90 F41 F27 F26 ;
A999 A771 ; A999 A179 A157 ; K9790*R

Polymer Index [1.6]

018 ; D11 D10 D19 D18 D76 D33 D50 D61*R D95 F16 B* 3A O* 6A ;
A999

A771 ; A999 A179 A157 ; K9790*R

Polymer Index [1.7]

018 ; D01 D11 D10 D19 D18 D76 D34 D54 D51 D56 D59 D61*R D60 D95
F10 F07 F62 ; A999 A771 ; A999 A146 ; K9790*R

SECONDARY-ACC-NO:

CPI Secondary Accession Numbers: C1999-095473

Non-CPI Secondary Accession Numbers: N1999-243219

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-116611

(43)公開日 平成11年(1999)4月27日

(51)Int.Cl. ⁸	識別記号	FI
C 0 8 F 2/50		C 0 8 F 2/50
4/00		4/00
G 0 3 F 7/027	5 0 1	G 0 3 F 7/027 5 0 1
// C 0 8 F 20/10		C 0 8 F 20/10
290/00		290/00

審査請求 未請求 請求項の数3 FD (全 19 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平9-294894

(22)出願日 平成9年(1997)10月13日

(71)出願人 390016012

徳山石油化学株式会社
山口県新南陽市関成町4980番地

(72)発明者 木村 義生

山口県新南陽市関成町4980番地徳山石油化学株式会社内

(72)発明者 萩原 敏男

山口県新南陽市関成町4980番地徳山石油化学株式会社内

(74)代理人 弁理士 菊地 精一

(54)【発明の名称】 光重合性組成物

(57)【要約】

【課題】 光ラジカル開始剤としては有機ホウ素化合物、色素としては有機カチオン性色素化合物、光酸発生剤、光増感剤として有機顔料を含み、塗料、インク、フォトレジスト接着剤などを可視から近赤外領域の光を短時間照射することにより高感度に重合することができる光重合性組成物を提供することにある。

【解決手段】 エチレン性不飽和結合を有する重合可能な官能基1つ以上を有するモノマー及び／またはオリゴマーと可視あるいは近赤外領域に吸収を有する有機カチオン性色素化合物と光酸発生剤と光ラジカル開始剤として有機アゾビス化合物および光増感剤としてアゾ顔料、アントラキノン顔料、イソインドリノン顔料、インジゴ顔料、キナクリドン顔料、ジオキサジン顔料、フタロン顔料、ペリレン顔料、メチン顔料、アゾメチン顔料から選ばれる少なくとも1つの有機顔料からなる光重合性組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記の(A)～(E)成分により構成される光重合性組成物。

(A) エチレン性不飽和結合を有する重合可能な官能基1つ以上を有するモノマー及び/またはオリゴマー

(B) 可視あるいは近赤外領域に吸収を有する有機カチオン性色素化合物

(C) 有機ホウ素化合物

(D) 光酸発生剤

(E) アゾ顔料、アントラキノン顔料、イソインドリノン顔料、インジゴ顔料、キナクリドン顔料、ジオキサジン顔料、フタロン顔料、ペリレン顔料、メチン顔料、アゾメチン顔料から選ばれる少なくとも1つの有機顔料

【請求項2】 エチレン性不飽和結合を有する重合可能な官能基1つ以上を有するモノマー及び/またはオリゴマーが分子中に少なくともアクリロイル基またはメタクリロイル基を有する化合物である請求項1記載の光重合性組成物。

【請求項3】 可視あるいは近赤外領域に吸収を有する有機カチオン性色素化合物がポリメチン系色素化合物、ジフェニルメタン系色素化合物、トリフェニルメタン系色素化合物である請求項1または2記載の光重合性組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、光重合性組成物に関するものであり、更に詳しくは、可視から近赤外の領域の光で酸素存在下においても高感度に重合しうる新規な光重合性組成物であって、接着剤、充填剤、封止剤（シール剤、モール剤）、樹脂塗料、塗膜剤、インク、フォトレジスト、刷版材などに利用可能な光重合性組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】有機カチオン性色素-有機ホウ素化合物からなる重合開始剤を用いた光重合性組成物が開示されている（特開昭64-13142号公報）。この重合開始剤を用いた場合、多官能（官能基数2以上）のアクリレート系モノマーまたはオリゴマーの重合は容易に起こることが示されている。また、可視光から近赤外領域の光を用いるので紫外光に比べ、安全で安価な光源で重合物を得ることができる利点がある。しかし、モノマーが単官能である場合はゲル化程度で重合が抑制されたり、また多官能のモノマーあるいはオリゴマーを用いた場合でも大気下などの酸素存在下では重合が十分に進まず、塗膜の場合には表面に重合しない部分が残る、タックが生じるなどの問題があった。これらの問題点を解決するために本出願人は先に増感剤として光酸発生剤を添加する方法を提案した（特開平7-53614号公報）。しかし、光酸発生剤を添加した組成物であっても光ラジカル開始剤の添加量が少ないと、また照射する光量が少な

いと長時間の光照射が必要となり更に高感度な光重合開始剤系が望まれていた。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、上記問題点を解決するものであり酸素存在下でも、可視から近赤外領域の光を照射することにより高感度に重合する光重合性組成物を提供することにある。

【0004】

【課題を解決するための手段】上記の課題を解決するために、本発明者は鋭意研究の結果、特定の有機顔料が存在すると有機カチオン性色素化合物と光酸発生剤が共存する場合より可視から近赤外領域の光に対して著しく光増感作用を示し、大気下においてもエチレン性不飽和結合を有する重合可能な官能基1つ以上を有するモノマー及び/またはオリゴマーを高感度に重合することを見だし本発明を完成するに至った。即ち、本発明は下記の(A)～(E)成分により構成される光重合性組成物である。

(A) エチレン性不飽和結合を有する重合可能な官能基1つ以上を有するモノマー及び/またはオリゴマー

(B) 可視あるいは近赤外領域に吸収を有する有機カチオン性色素化合物

(C) 有機ホウ素化合物

(D) 光酸発生剤

(E) アゾ顔料、アントラキノン顔料、イソインドリノン顔料、インジゴ顔料、キナクリドン顔料、ジオキサジン顔料、フタロン顔料、ペリレン顔料、メチン顔料、アゾメチン顔料から選ばれる少なくとも1つの有機顔料

【0005】

【発明の実施の形態】本組成物は、基本的にエチレン性不飽和結合を有する重合可能な官能基1つ以上を有する化合物と可視あるいは近赤外領域に吸収を有する有機カチオン性色素化合物と光ラジカル開始剤である有機ホウ素化合物と光酸発生剤と光増感剤として特定の有機顔料を成分として含んでいる。本組成物は、可視光または近赤外線領域の光によって重合するので、例えば紫外線吸収剤を含む組成物であっても、これらの紫外線吸収剤に阻害されることなく容易にかつ効果的に接着、塗装、印刷できる利点がある。また、有機顔料と有機カチオン性色素が共存していることにより光増感効果が得られ、有機カチオン性色素が光反応と共に消色あるいは淡色した後も有機顔料を介して光を継続的に効率よく吸収でき、有機ホウ素化合物が効率良くラジカルを発生するため、また光酸発生剤を効率良く分解してカルボン酸に変換することにより有機ホウ素化合物が効率良くラジカルを発生するため、容易にかつ効果的に接着、塗装、印刷できる利点がある。

【0006】以下、本発明の組成物を詳しく説明する。本発明に用いることのできるエチレン性不飽和結合を有する重合可能な官能基1つ以上を有する化合物は、基本

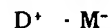
的にはラジカル重合できる化合物であればいずれのものも使用できるが、分子中に少なくとも1個のアクリロイル基またはメタクリロイル基を有する化合物が好ましい。

【0007】本発明に好適に用いることのできる分子中に少なくとも1個のアクリロイル基またはメタクリロイル基を有する化合物の例としては、モノマーとして、メチルアクリレート、エチルアクリレート、イソプロピルアクリレート、*n*-ブチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、イソアミルアクリレート、イソオクチルアクリレート、ラウリルアクリレート、ステアリルアクリレート、テトラヒドロフルフリルアクリレート、イソボルニルアクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピルアクリレート、3-クロロ-2-ヒドロキシプロピルアクリレート、2-アクリロイロキシエチルコハク酸、2-アクリロイロキシエチルフタル酸、アクリロイルモルホリン、*N,N*-ジメチルアクリルアミド、*N,N*-ジエチルアクリルアミド、*N,N*-ジメチルアミノプロピルアクリルアミド、*N,N*-ジメチルアミノエチルアクリレート、フェノキシエチルアクリレート、ブトキシエチルアクリレート、ノニルフェノキシエチルアクリレート、テトラエチレングリコール-4-ノニルフェニルエーテルアクリレート、デカエチレングリコール-4-ノニルフェニルエーテルアクリレート、ジシクロペンチルアクリレート、ジシクロペンチルオキシエチルアクリレート、トリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカニルアクリレート、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、イソプロピルメタクリレート、*n*-ブチルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、イソアミルメタクリレート、イソオソクチルメタクリレート、イソデシルメタクリレート、ラウリルメタクリレート、ステアリルメタクリレート、テトラヒドロフルフリルメタクリレート、イソボルニルメタクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピルメタクリレート、3-クロロ-2-ヒドロキシプロピルメタクリレート、*N,N*-ジメチルアミノメチルメタクリレート、*N,N*-ジメチルアミノエチルメタクリレート、*N,N*-ジエチルアミノメチルメタクリレート、*N,N*-ジエチルアミノエチルメタクリレート、フェノキシエチルメタクリレート、ノニルフェノキシエチルメタクリレート、テトラエチレングリコール-4-ノニルフェニルエーテルメタクリレート、デカエチレングリコール-4-ノニルフェニルエーテルメタクリレート、トリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカニルメタクリレート、グリシジルメタクリレート、2-メタクリロイルエチルイソシアネート、トリエチレングリコールジアクリ

レート、テトラエチレングリコールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、1,6-ヘキサジオールジアクリレート、ジメチロールトリシクロデカンジアクリレート、トリプロピレングリコールジアクリレート、ヘキサプロピレングリコールジアクリレート、2-ヒドロキシ-1-アクリロキシ-3-メタクリロキシプロパン、トリメチロールプロパントリアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、ネオペンチルグリコールジメタクリレート、1,3-ブタンジオールジメタクリレート、1,4-ブタンジオールジメタクリレート、1,6-ヘキサジオールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート等を挙げることができる。

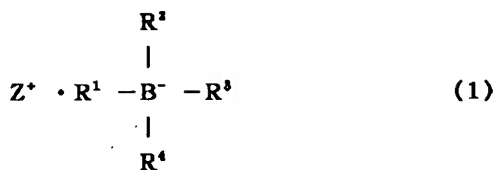
【0008】またオリゴマーとして、エポキシオリゴマー〔商品名：UE8200（大日本インキ化学社製）、SP-1529X、SP-1509X（昭和高分子社製）、YPB-40AM40（東都化成社製）、NKエステルA-BPE-4、NKエステルBPE-200、NKエステルBPE-500、NKエステルBPE-1300（新中村化学社製）、エポキシエステル3002M、エポキシエステル3000A（共栄社油脂化学社製）〕、ウレタンオリゴマー〔U-4HA、U-6HA、U-324A、U-200AX、U-340AX、UA-311（新中村化学社製）、UN-9000PEP、UN-5200、UN-9200A（根上工業社製）〕などを挙げることができる。

【0009】本組成物に用いることのできる可視あるいは近赤外領域に吸収を有する有機カチオン性色素化合物は、一般式



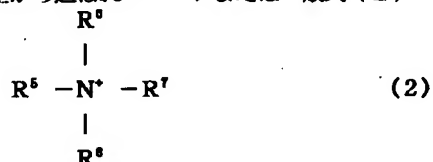
（ D^+ はカチオン性色素を示し、 M^- は有機または無機のアニオンを示す）で表わされるもので、代表的なものはポリメチン系色素化合物、ジフェニルメタン系色素化合物またはトリフェニルメタン系色素化合物である。本組成物にはこれらの群から適宜選択したものを、単独でも、または2種類以上を組み合わせても用いることができる。本発明の目的に使用し得る前記の有機カチオン性色素の例は、例えば大河原編「色素ハンドブック」、講談社、345～417頁などに記載されている。本発明の目的に特に好適な有機カチオン性色素の例を、その最大吸収波長（ λ_{\max} ）と共に表1に挙げる。ただし、本発明がこれらの色素に限定されるものではないことはいうまでもない。

【0010】本発明に用いることのできる有機ホウ素化合物は次の一般式（1）で表わされるものである。



〔式中、 B^- はホウ素イオン、 R^1 , R^2 , R^3 , R^4 はアルキル基、アリール基、アラルキル基、アルカリール基、アルケニル基、アルキニル基、アリサイクリック基、ヘテロサイクリック基、またはアリル基から選ばれ*

*る基であり、それぞれ同じであっても異なってもよく、また2個以上が結合して環状構造を形成してもよく、 Z^+ はアルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオンまたは一般式(2)



(式中、 R^5 , R^6 , R^7 , R^8 は水素、アルキル基、アリール基、アラルキル基、アルカリール基、アルケニル基、アルキニル基、アリサイクリック基、ヘテロサイクリック基、またはアリル基から選ばれる基であり、それぞれ同じであっても異なってもよく、また2個以上が結合して環状構造を形成してもよい)で表されるアンモニウムイオンである]

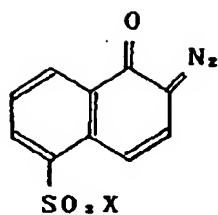
【0011】上記一般式(1)の例としては、テトラメチルアンモニウム n-ブチルトリアニシルホウ素、テトラメチルアンモニウム n-ブチルトリフェニルホウ素、テトラメチルアンモニウム n-オクチルトリアニシルホウ素、テトラメチルアンモニウム n-オクチルトリフェニルホウ素、テトラメチルアンモニウム n-ブチルトリトリルホウ素、テトラメチルアンモニウム n-ブチルトリフェニルシリルホウ素、テトラエチルアンモニウム n-ブチルトリアニシルホウ素、テトラエチルアンモニウム n-ブチルトリフェニルホウ素、テトラエチルアンモニウム n-オクチルトリアニシルホウ素、テトラエチルアンモニウム n-オクチルトリフェニルホウ素、テトラエチルアンモニウム n-ブチルトリフェニルシリルホウ素、テトラエチルアンモニウム n-ブチルトリトリルホウ素、テトラエチルアンモニウム テトラn-ブチルホウ素、トリメチルホウ素アンモニウム n-ブチルトリアニシルホウ素、トリメチルホウ素アンモニウム n-ブチルトリフェニルホウ素、トリエチルホウ素アンモニウム n-ブチルトリアニシルホウ素※40

※素、トリエチルホウ素アンモニウム n-ブチルトリフェニルホウ素、テトラホウ素アンモニウム n-ブチルトリアニシルホウ素、テトラホウ素アンモニウム n-ブチルトリフェニルホウ素、テトラホウ素アンモニウム テトラフェニルホウ素、テトラn-ブチルアンモニウム n-ブチルトリアニシルホウ素、テトラn-ブチルアンモニウム n-ブチルトリフェニルホウ素、テトラn-ブチルアンモニウム n-ブチルトリトリルホウ素、テトラn-ブチルアンモニウム n-ブチルトリフェニルシリルホウ素、ナトリウム n-ブチルトリフェニルホウ素、ナトリウム n-ブチルトリトリルホウ素、ナトリウム テトラフェニルホウ素、カリウム n-ブチルトリフェニルホウ素、カリウム n-ブチルトリトリルホウ素、カリウム テトラフェニルホウ素などを挙げることができる。

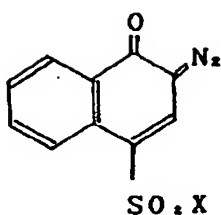
30 【0012】本組成物に用いることのできる光酸発生剤は、光化学反応により不活性ガスを発生し、系中の水分によってカルボン酸に変化する化合物である。本発明の目的に使用し得る前記の光酸発生剤の例は、例えばフォトポリマー懇話会編「感光材料リストブック」、ぶんしん出版、13~16頁、フォトポリマー懇話会編「フォトポリマーハンドブック」工業調査会、56~61頁、などに記載されている。その代表例を以下の一般式(3)に示す。

【化1】

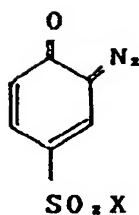
(イ)



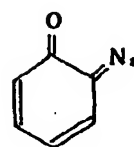
(ロ)



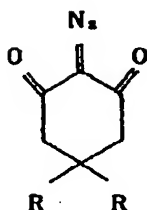
(ハ)



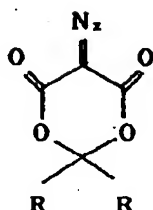
(ニ)



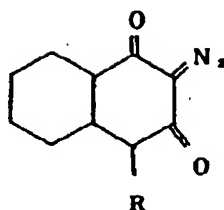
(ホ)



(ヘ)



(ト)



... 一般式 (3)

[式中、Xはハロゲンアニオン、酸素酸塩、 NR_2^- 、 M^+O^- あるいは R^+O^- であり、Mはアルカリ金属ないしアルカリ土類金属、Rは水素、アルキル基、アリール基、アラルキル基、ヘテロサイクリック基、または少なくとも1個のオルトキノンジアド基を有するアリール基ないしアラルキル基あるいは、一般式(3)のオルトキノンジアド残基を複数有する化合物を表わす。]

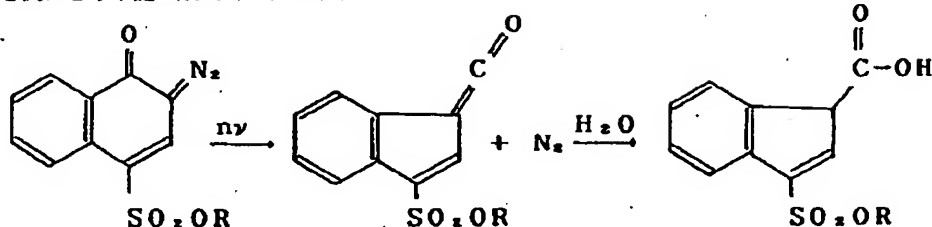
【0013】上記一般式(3)の具体的な化合物の例としては、1,2-ナフトキノ-2-ジアジド-4-スルホン酸クロリド、1,2-ナフトキノ-2-ジアジド-4-スルホン酸ナトリウム、1,2-ナフトキノ-2-ジアジド-4-スルホン酸カリウム、1,2-ナフトキノ-2-ジアジド-4-スルホン酸メチル、1,2-ナフトキノ-2-ジアジド-4-スルホン酸エチル、1,2-ナフトキノ-2-ジアジド-4-スルホン酸ヘキシル、1,2-ナフトキノ-2-ジアジド-4-スルホン酸ラウリル、1,2-ナフトキノ-2-ジアジド-4-スルホン酸フェニル、1,2-ナフトキノ-2-ジアジド-4-スルホン酸2-メチルフェニル、1,2-ナフトキノ-2-ジアジド-4-スルホン酸4-メチルフェニル、1,2-ナフトキノ-2-ジアジド-5-スルホン酸クロリド、1,2-ナフトキノ-2-ジアジド-5-スルホン酸ナトリウム、1,2-ナフトキノ-2-ジアジド-5-スルホン酸カリウム、1,2-ナフトキノ-2-ジアジド-5-スルホン酸メチル、1,2-ナフトキノ-2-ジアジド-5-スルホン酸エチル、1,2-ナフトキノ-2-ジアジド-5-スルホン酸カプリル、1,2-ナフト

*キノ-2-ジアジド-5-スルホン酸セチル、1,2-ナフトキノ-2-ジアジド-5-スルホン酸フェニル、1,2-ナフトキノ-2-ジアジド-5-スルホン酸2-メチルフェニル、1,2-ナフトキノ-2-ジアジド-5-スルホン酸4-メチルフェニル、1,2-ベンゾキノ-2-ジアジド-4-スルホン酸クロリド、1,2-ベンゾキノ-2-ジアジド-4-スルホン酸ナトリウム、1,2-ベンゾキノ-2-ジアジド-4-スルホン酸カリウム、1,2-ベンゾキノ-2-ジアジド-4-スルホン酸メチル、1,2-ベンゾキノ-2-ジアジド-4-スルホン酸エチル、1,2-ベンゾキノ-2-ジアジド-4-スルホン酸カプリル、1,2-ベンゾキノ-2-ジアジド-4-スルホン酸デシル、1,2-ベンゾキノ-2-ジアジド、またエチレングリコール、1,3-プロパンジオール、1,6-ヘキサジオール、1,10-デカンジオールなどの脂肪族ジオールと1,2-ナフトキノ-2-ジアジド-4(または-5)-スルホン酸クロリドとの縮合物、ヒドロキノ-、カテコール、レゾルシノール、ピロガロール、ビスフェノールA、ビスフェノールS、ヒドロキシベンゾフェノンなどの芳香族ヒドロキシ基と1,2-ナフトキノ-2-ジアジド-4(または-5)-スルホン酸クロリドとの縮合物、フェノール樹脂、アルキル置換フェノール樹脂と1,2-ナフトキノ-2-ジアジド-4(または-5)-スルホン酸クロリドとの縮合物等を挙げることができる。

【0014】光酸発生剤は上記したように光化学反応によりカルボン酸を発生するものであるが、その反応を

1, 2-ナフトキノン-2-ジアジド-4-スルホン酸
エステルを例にとり下記一般式(4)に示す。

*【化2】



... 一般式(4)

本発明に用いることのできる有機顔料はアゾ顔料、アントラキノ顔料、イソインドリノ顔料、インジゴ顔料、キナクリドン顔料、ジオキサジン顔料、フタロン顔料、ペリレン顔料、メチン顔料、アゾメチン顔料である。これらの中ではジオキサジン顔料が特に好ましい。それぞれの代表的な顔料の例を表2に挙げる。ただし、本発明がこれらの顔料に限定されるものではないことはいうまでもない。

【0015】本発明の光重合性組成物において、エチレン性不飽和結合を有する重合可能な官能基1つ以上を有する化合物と可視あるいは近赤外領域に吸収を有する有機カチオン性色素化合物と有機ホウ素化合物と光酸発生剤と有機顔料との配合割合は、特に限定されるものではないが、エチレン性不飽和結合を有する重合可能な官能基1つ以上を有するモノマー及び/またはオリゴマーを100重量部とすると可視あるいは近赤外領域に吸収を有する有機カチオン性色素化合物が0.005~5重量部の範囲内、さらに好ましくは0.05~3重量部の範囲内、有機ホウ素化合物が0.01~10重量部の範囲内、さらに好ましくは0.2~5重量部の範囲内とすることが好ましく、光酸発生剤が0.005~5重量部、好ましくは0.05~3重量部の範囲内、そして有機顔料が0.0001~1重量部の範囲内、さらに好ましくは0.005~0.5重量部の範囲内で添加するのが適当である。このように上記した有機顔料は少量であっても光重合の作用効果は非常に大きい。

【0016】有機カチオン性色素化合物及び光ラジカル開始剤である有機ホウ素化合物が前記の範囲より少ないと、光活性が不十分(ラジカル発生量が不十分)となり硬化不足になったり硬化時間が長くなって不都合である。また、前記の範囲を越えて配合しても接着力、塗膜強度、印字安定性はあまり向上せず、コストが嵩む要因となる。一般的にラジカル開始剤を多く添加するとラジカル同志で反応し、ラジカル成長反応が停止するため、高分子量重合物が得にくい。高分子量の重合物を得ためにはラジカル開始剤の添加量は少ない方がよいが、硬化時間が長くなったり、硬化不足になったりする。これ※50

※ら不都合な点を解消するための方法として光増感剤の添加は非常に有効である。光増感剤として有機顔料の添加が有効であるが、前記の添加量の範囲より少なくとも、また多すぎても有機顔料と有機カチオン性色素化合物との相互作用、また有機顔料と光酸発生剤との相互作用による光増感効果が得られない。この相互作用には光酸発生剤は前記したように0.005重量部以上とする必要があり、また5重量部を越えてもラジカルの発生量が多過ぎるため停止反応が起こりやすくなるために重合物の分子量が上がらない。

【0017】本発明の光重合性組成物には必要に応じて塩素化ポリオレフィン樹脂、塩素化ポリエステル樹脂、ゴム成分、タッキファイヤー、染料、顔料、フィラー(タルク、シリカゲル、アルミナ、炭酸カルシウムなど)紫外線吸収剤、酸化防止剤、増粘剤、チキソトロピー剤、沈殿防止剤、ツヤ消し剤、溶剤などを添加することができる。

【0018】本発明の光重合性組成物は、スクリーン印刷、平板印刷、凸版印刷、金属表面加工、インク、塗料、接着剤、充填剤などの用途に使用できる。本発明の光重合性組成物は、可視光または近赤外線領域の光を照射すれば高感度に硬化するため、光源としては、白熱球、ハロゲン球、キセノン球、クリプトン球、蛍光灯、LED、太陽光などがいずれも使用可能である。光強度や照射時間は、組成物塗布部の光透過度、光感度、厚みなどを考慮して実験的に決定される。本組成物は、硬化に際して光重合反応に多く用いられる紫外線を用いないので、工数・設備および保安対策が軽減ですむ利点を有する。

【0019】次に本発明を実施例及び比較例によりさらに具体的に説明する。ただし、本発明はこれらの実施例によって限定されるものではない。下記の実施例で用いる成分の名称と内容を以下に示す。

有機カチオン性色素化合物(構造式は表1を参照):
クリスタルバイオレット(ベーシックバイオレット3);構造式は表1のD12(X=N(CH₃)₂)を参照

11

1, 1, 5, 5-テトラキス-(4-ジエチルアミノフェニル)ペンタジエニリウム パラトルエンスルホン酸; 構造式は表1のD10を参照

【0020】有機顔料(構造式は表2を参照):
 ピグメントバイオレット23(カルバゾールバイオレット、ジオキサジン顔料); 構造式は表2の(14)を参照
 ピグメントバイオレット37(ジオキサジン顔料); 構造式は表2の(15)を参照

ピグメントブルー60(インダントロンブルー、スレン顔料); 構造式は表2の(5)を参照

ピグメントレッド202(ジクロロキナクリドンマゼンタ、キナクリドン顔料); 構造式は表2の(18)を参照

ピグメントレッド88(チオインジゴボルドー、インジゴ顔料); 構造式は表2の(8)を参照

(実施例1)

成分	配合量(重量部)
エボキシオリゴマー(SP-1529X)	50
トリメチロールプロパントリアクリレート	50
テトラヒドロフルフリルアクリレート	5
イソボルニルアクリレート	5
2-ヒドロキシ-1-アクリロキシ-3-メタクリロキシプロパン	2
1, 2-ナフトキノン-2-ジアジド-4-スルホン酸クロリド	0.13
テトラn-ブチルアンモニウム n-ブチルトリフェニルホウ素	0.4
1, 1, 5, 5-テトラキス-(4-ジエチルアミノフェニル)ペンタジエニリウム パラトルエンスルホン酸	0.1
ピグメントバイオレット23	0.004

【0024】

(実施例2)

成分	配合量(重量部)
エボキシオリゴマー(SP-1529X)	50
トリメチロールプロパントリアクリレート	50
イソボルニルアクリレート	5
テトラヒドロフルフリルアクリレート	5
2-ヒドロキシ-1-アクリロキシ-3-メタクリロキシプロパン	2
1, 2-ナフトキノン-2-ジアジド-4-スルホン酸クロリド	0.13
テトラn-ブチルアンモニウム n-ブチルトリフェニルホウ素	0.4
1, 1, 5, 5-テトラキス-(4-ジエチルアミノフェニル)ペンタジエニリウム パラトルエンスルホン酸	0.1
ピグメントバイオレット23	0.002

【0025】

40

(実施例3)

成分	配合量(重量部)
エボキシオリゴマー(SP-1529X)	50
トリメチロールプロパントリアクリレート	50
イソボルニルアクリレート	5
テトラヒドロフルフリルアクリレート	5
2-ヒドロキシ-1-アクリロキシ-3-メタクリロキシプロパン	2
1, 2-ナフトキノン-2-ジアジド-4-スルホン酸クロリド	0.13
テトラn-ブチルアンモニウム n-ブチルトリフェニルホウ素	0.4
1, 1, 5, 5-テトラキス-(4-ジエチルアミノフェニル)	

12

*【0021】紫外線吸収剤: 2-(2'-ヒドロキシ-3', 5'-ジ-tert-アミルフェニル)-ベンゾトリアゾール

鋼板: ボンデ鋼板(新日本製鐵社製、以下「ボンデ鋼板」と記す)

光源: ハロゲン電球 YB18564、100V500WH、波長370~900nm(松下電工社製、以下「ハロゲンランプ」と記す)

【0022】

10 【実施例】下記の組成物をボンデ鋼板上に70mm×50mmの面積に厚さ約0.2mmになるように塗布し、これに10cmの距離から光を照射し、表面タックがなくなるまでの時間を測定した。結果を表3に示す。

* 【0023】

13

ペンタジエニリウム パラトルエンスルホン酸	0.1
ピグメントバイオレット23	0.004
2-(2'-ヒドロキシ-3'-5'-ジ-tert-アミルフェニル)- ベンゾトリアゾール	1

【0026】

(実施例4)

成分	配合量(重量部)
エポキシオリゴマー(SP-1529X)	50
トリメチロールプロパントリアクリレート	50
イソボルニルアクリレート	5
テトラヒドロフルフリルアクリレート	5
2-ヒドロキシ-1-アクリロキシ-3-メタクリロキシプロパン	2
1, 2-ナフトキノン-2-ジアジド-4-スルホン酸クロリド	0.13
テトラn-ブチルアンモニウム n-ブチルトリフェニルホウ素	0.4
1, 1, 5, 5-テトラキス-(4-ジエチルアミノフェニル)	
ペンタジエニリウム パラトルエンスルホン酸	0.1
ピグメントバイオレット37	0.004

【0027】

(実施例5)

成分	配合量(重量部)
エポキシオリゴマー(SP-1509X)	50
トリメチロールプロパントリアクリレート	50
イソボルニルアクリレート	5
アクリロイルモルホリン	5
2-ヒドロキシ-1-アクリロキシ-3-メタクリロキシプロパン	2
1, 2-ナフトキノン-2-ジアジド-4-スルホン酸クロリド	0.13
テトラn-ブチルアンモニウム n-ブチルトリフェニルホウ素	0.4
1, 1, 5, 5-テトラキス-(4-ジエチルアミノフェニル)	
ペンタジエニリウム パラトルエンスルホン酸	0.1
ピグメントブルー60	0.005

【0028】

(実施例6)

成分	配合量(重量部)
エポキシオリゴマー(SP-1509X)	50
トリメチロールプロパントリアクリレート	50
イソボルニルアクリレート	5
アクリロイルモルホリン	5
2-ヒドロキシ-1-アクリロキシ-3-メタクリロキシプロパン	2
1, 2-ナフトキノン-2-ジアジド-4-スルホン酸クロリド	0.13
テトラn-ブチルアンモニウム n-ブチルトリフェニルホウ素	0.4
1, 1, 5, 5-テトラキス-(4-ジエチルアミノフェニル)	
ペンタジエニリウム パラトルエンスルホン酸	0.1
ピグメントレッド202	0.01

【0029】

(実施例7)

成分	配合量(重量部)
エポキシオリゴマー(SP-1509X)	50
トリメチロールプロパントリアクリレート	50
イソボルニルアクリレート	5
アクリロイルモルホリン	5

15	16
2-ヒドロキシ-1-アクリロキシ-3-メタクリロキシプロパン	2
1, 2-ナフトキノン-2-ジアジド-4-スルホン酸クロリド	0. 13
テトラn-ブチルアンモニウム n-ブチルトリフェニルホウ素	0. 4
1, 1, 5, 5-テトラキス-(4-ジエチルアミノフェニル)	
ペンタジエニリウム パラトルエンスルホン酸	0. 1
ピグメントレッド88	0. 01

【0030】

(比較例1)

成分	配合量(重量部)
エポキシオリゴマー(SP-1509X)	50
トリメチロールプロパントリアクリレート	50
イソボルニルアクリレート	5
テトラヒドロフルフリルアクリレート	5
2-ヒドロキシ-1-アクリロキシ-3-メタクリロキシプロパン	2
1, 2-ナフトキノン-2-ジアジド-4-スルホン酸クロリド	0. 13
テトラn-ブチルアンモニウム n-ブチルトリフェニルホウ素	0. 4
1, 1, 5, 5-テトラキス-(4-ジエチルアミノフェニル)	
ペンタジエニリウム パラトルエンスルホン酸	0. 1

【0031】

(比較例2)

成分	配合量(重量部)
エポキシオリゴマー(SP-1509X)	50
トリメチロールプロパントリアクリレート	50
イソボルニルアクリレート	5
アクリロイルモルホリン	5
2-ヒドロキシ-1-アクリロキシ-3-メタクリロキシプロパン	2
1, 2-ナフトキノン-2-ジアジド-4-スルホン酸クロリド	0. 13
テトラn-ブチルアンモニウム n-ブチルトリフェニルホウ素	0. 4
1, 1, 5, 5-テトラキス-(4-ジエチルアミノフェニル)	
ペンタジエニリウム パラトルエンスルホン酸	0. 1
クリスタルバイオレット	0. 1

【0032】

(比較例3)

成分	配合量(重量部)
エポキシオリゴマー(SP-1509X)	50
トリメチロールプロパントリアクリレート	50
イソボルニルアクリレート	5
アクリロイルモルホリン	5
2-ヒドロキシ-1-アクリロキシ-3-メタクリロキシプロパン	2
1, 2-ナフトキノン-2-ジアジド-4-スルホン酸クロリド	0. 13
テトラn-ブチルアンモニウム n-ブチルトリフェニルホウ素	0. 4
1, 1, 5, 5-テトラキス-(4-ジエチルアミノフェニル)	
ペンタジエニリウム パラトルエンスルホン酸	0. 1
クリスタルバイオレット	0. 01

【0033】上記した実施例1～7及び比較例1～3の組成物についてタック解消時間を測定した。タック解消時間とは組成物を塗装後ベタつきがなくなる迄の時間で、この時間が短い程光重合の硬化が早いことを示す。*

*測定結果を以下に示す。

【0034】

【表3】

	組成物のタック解消に要する光照射時間	
	組成物中の有機顔料	タック解消時間 (秒)
実施例1	ピグメントバイオレット23	150
実施例2	ピグメントバイオレット23	240
実施例3	ピグメントバイオレット23	150
実施例4	ピグメントバイオレット37	180
実施例5	ピグメントブルー60	180
実施例6	ピグメントレッド202	180
実施例7	ピグメントレッド88	200
比較例1	なし	420
比較例2	クリスタルバイオレット	360
比較例3	クリスタルバイオレット	420

【0035】実施例1～7は、エチレン性不飽和結合を有する重合可能な官能基1つ以上を有するモノマー及び／またはオリゴマー、可視あるいは近赤外領域に吸収を有する有機カチオン性色素化合物、ラジカル開始剤として有機ホウ素化合物、光酸発生剤および光増感剤として特定の有機顔料からなる光重合性組成物であり、比較例1～3は、有機顔料を含まない組成物および有機顔料の代わりに可視領域に吸収を有する有機カチオン性色素化合物を含む組成物である。表3の結果は、これらのいずれの実施例においても、比較例1の有機顔料無添加の組成物のタック解消時間(420秒間)に比べ著しくタック解消時間が短縮されていることを示している(150～200秒間)。

【0036】また、実施例3は紫外線吸収剤を添加した組成物であるが、実施例1と同じタック解消時間であり、紫外線吸収剤の影響を全く受けずに高感度に重合することを示している。比較例2と3は有機顔料の代わりに有機カチオン性色素を添加した組成物であるが、有機顔料の添加量と同程度の添加量ではタック解消時間は全く短縮されず、また10倍以上添加してもタック解消時間が短縮されず、光増感作用は見られなかった。この結果は、有機顔料と有機カチオン性色素が共存していることにより光増感作用が発現し、有機カチオン性色素が光*

* 反応と共に消色あるいは淡色した後も有機顔料を介して光を継続的に効率よく吸収でき、有機ホウ素化合物が効率良くラジカルを発生するため、また光酸発生剤を効率良く分解してカルボン酸に変換することにより有機ホウ素化合物が効率良くラジカルを発生するためタック解消時間が短縮したことを示している。

【0037】

【表1】

【0038】

【表2】

【0039】

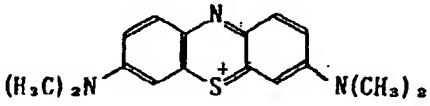
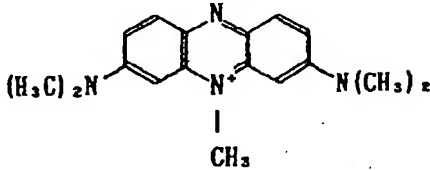
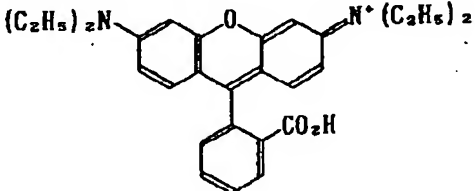
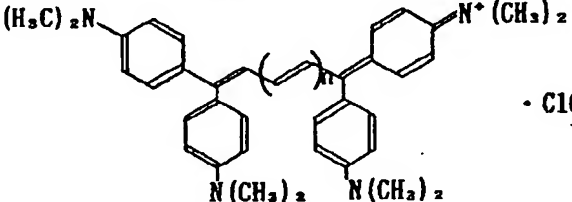
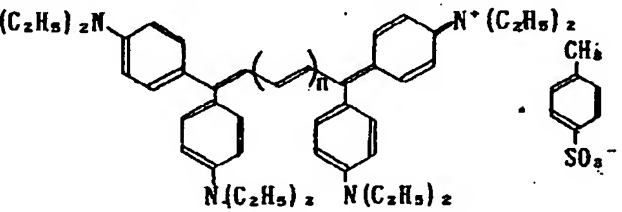
【発明の効果】本発明の光重合性組成物は、エチレン性不飽和結合を有する重合可能な官能基1つ以上を有するモノマー及び／またはオリゴマー、可視あるいは近赤外領域に吸収を有する有機カチオン性色素化合物、ラジカル開始剤として有機ホウ素化合物、光酸発生剤および光増感剤として有機顔料を含み、可視から近赤外の領域の光で高感度に重合しうる新規な光重合性組成物であるので短時間の光照射により組成物をタックなしに重合させることができる。また、本発明の光重合性組成物は光重合性であっても紫外線を用いないので組成物に紫外線吸収剤が含まれていても高感度に重合することができる。

【表1】

記号	構造式	λ_{\max} (nm)
D 1		n=1 479 n=2 582 n=3 695
D 2		n=3 818
D 3		n=1 512 n=2 641 n=3 741
D 4		645
D 5		n=0 610 n=1 693 n=2 790 n=3 883

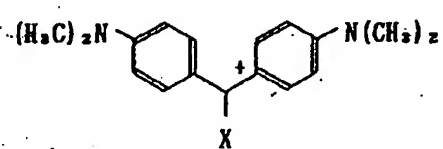
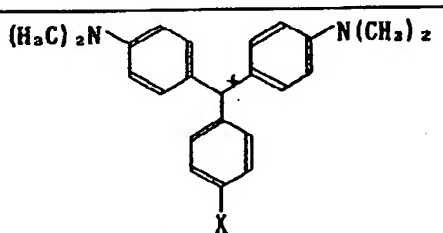
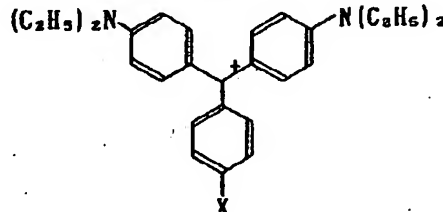
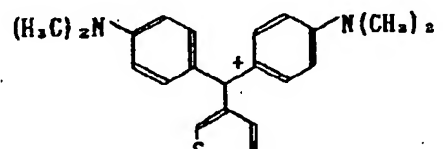
【表1】

21
(つづき)

記号	構造式	λ_{\max} (nm)
D 6		655
D 7		521
D 8		555
D 9		n=0 740 n=1 810 n=2 911
D 10		n=1 820

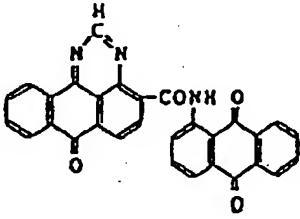
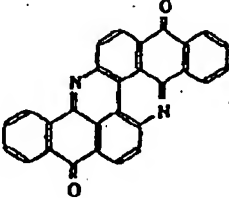
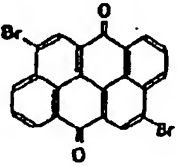
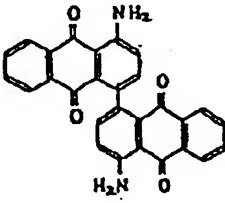
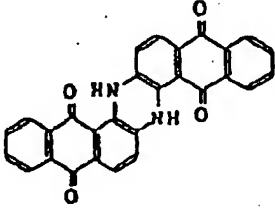
【表1】

23
(つづき)

記号	構造式	λ_{\max} (nm)
D 11	 $\cdot \text{Cl}^-$	$\text{X}=\text{CH}_3$ 606 $\text{X}=\text{NH}_2$ 433 $\text{X}=\text{F}$ 588 $\text{X}=\text{CN}$ 716 $\text{X}=\text{Br}$ 630
D 12	 $\cdot \text{Cl}^-$	$\text{X}=\text{OH}$ 603 $\text{X}=\text{CN}$ 643 $\text{X}=\text{OCH}_3$ 608 $\text{X}=\text{N}(\text{CH}_3)_2$ 590
D 13	 $\cdot \text{Cl}^-$	$\text{X}=\text{CH}_3$ 625 $\text{X}=\text{OCH}_3$ 616 $\text{X}=\text{Cl}$ 639 $\text{X}=\text{CF}_3$ 643
D 14	 $\cdot \text{Cl}^-$	617

【表2】

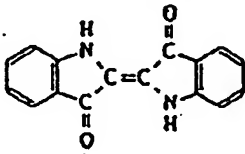
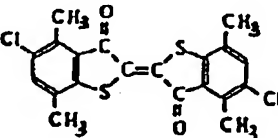
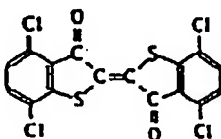
25
スレン顔料

番号	一般名	構造式	色	カーインデックス
(1)	アントラピリミジン イエロー		緑 み 黄	Pig. Yellow 108 Vat Yellow 20 C.I. 68420
(2)	フラバントロン イエロー		赤 み 黄	Pig. Yellow 24 Vat Yellow 1 C.I. 70600
(3)	アントアントロン オレンジ		黄 み 赤	Pig. Red 168 Vat Orange 3 C.I. 59300
(4)	ジアントラキノニル レッド		赤	Pig. Red 177 C.I. 65300
(5)	インドアントロン ブルー		青	Pig. Blue 60 Vat Blue 4 C.I. 69800

【表2】

27
(つづき)


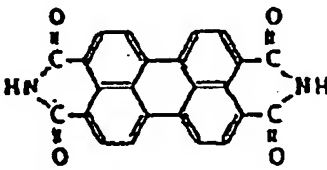
インジゴ顔料

番号	一般名	構造式	色	カラーインデックス
(6)	インジゴブルー		青	Pig. Blue 66 Vat Blue 1 C. I. 73000
(7)	チオインジゴ マゼンタ		赤 紫	Pig. Violet 38 Vat Violet 3 C. I. 70600
(8)	チオインジゴ ホルダー		赤 み 紫	Pig. Red 88 C. I. 73312

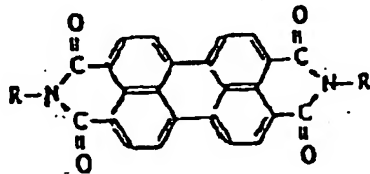
【表2】

29
(つづき)

ペリレン顔料

番号	一般名	構造式	色	カラーインデックス
(9)	ペリレンパーミオン	$R = \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{OC}_4\text{H}_9$	赤	Pig. Red 123 C. I. 71145
(10)	ペリレンレッド BL	$R = \text{---} \text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_2 \text{---}$	赤	Pig. Red 149 C. I. 71137
(11)	ペリレンマルーン		暗い 赤	Pig. Red 179 Vat Red 23 C. I. 71130
(12)	ペリレンレッド	$R = \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{N}=\text{N} \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---}$	赤	Pig. Red 178 C. I. 71155
(13)	ペリレンバイオレット		赤み 紫	Pig. Violet 29 C. I. 71129

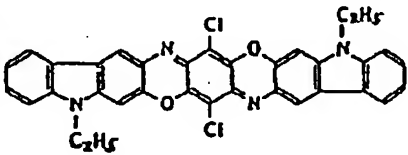
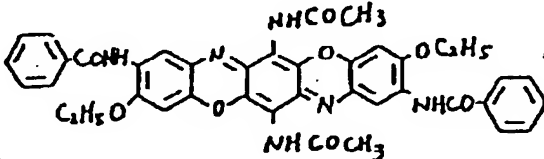
(9), (10), (12) は下記の構造式で夫々のRは上記に示す。



【表2】

31
(つづき)

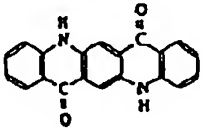
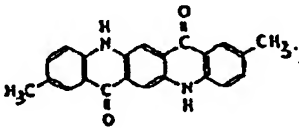
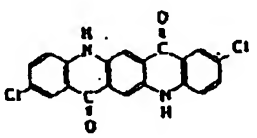
ジオキサジン顔料

番号	一般名	構造式	色	カラーインデックス
(14)	カルバゾール バイオレット		紫	Pig. Violet 23 C. I. 51319
(15)			赤 み 紫	Pig. Violet 37

【表2】

(つづき)

キナクリドン顔料

番号	一般名	構造式	色	カラーインデックス
(16)	無置換 キナクリドン		赤 紫	Pig. Violet 19 C. I. 73900
(17)	キナクリドンマゼンタ		赤 紫	Pig. Red 122 C. I. 73915
(18)	ジクロロキナクリドン マゼンタ		赤 紫	Pig. Red 202

【表2】

メチン・アゾメチン顔料

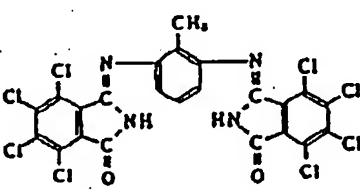
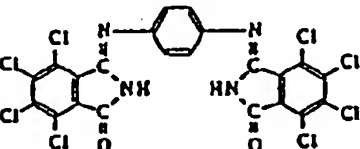
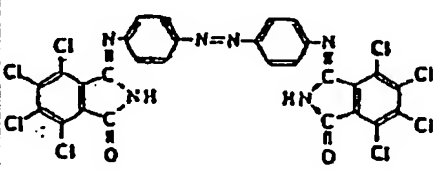
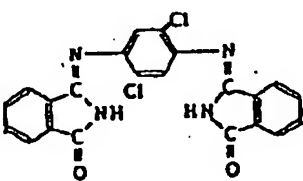
フタロン顔料

番号	一般名	構 造 式	色	カラーインデックス
(20)	キノクロイロ		緑 み 黄	Pig. Yellow 138

【表2】

35
(つづき)

イソインドリノン顔料

番号	一般名	構 造 式	色	カラーインデックス
(21)	イソインドリノン イエロ-G		緑 み 黄	Pig. Yellow 109
(22)	イソインドリノン イエロ-R		赤 み 黄	Pig. Yellow 110 C. I. 56280
(23)	イソインドリノン オレンジ		橙	Pig. Orange 61
(24)	イソインドリノン イエロ-		緑 み 黄	Pig. Yellow 173

フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁶

C 09 D 4/00

5/00

C 09 J 4/00

識別記号

F I

C 09 D 4/00

5/00

C 09 J 4/00

C

*** NOTICES ***

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] About a photopolymerization nature constituent, in more detail, since this invention is visible, it is the new photopolymerization nature constituent which can carry out a polymerization to high sensitivity under oxygen existence with the light of a near-infrared field, and it relates to an available photopolymerization nature constituent at adhesives, a bulking agent, encapsulant (a sealing compound, mall agent), plastic paint, a paint film agent, ink, a photoresist, lithographic plate material, etc.

[0002]

[Description of the Prior Art] The photopolymerization nature constituent using the polymerization initiator which consists of an organic cationic coloring matter-organic boron compound is indicated (JP,64-13142,A). When this polymerization initiator is used, it is shown that the polymerization of a polyfunctional (2 or more [The number of functional groups]) acrylate system monomer or oligomer happens easily. Moreover, since the light of a near infrared region is used from the light, compared with ultraviolet radiation, there is an advantage which can obtain a polymerization object by the safe and cheap light source. However, even when a polymerization was controlled with gelation extent when a monomer is monofunctional, and the monomer or oligomer of many organic functions was used, a polymerization did not fully progress, but, in the case of the paint film, the part which does not carry out a polymerization to a front face remained, and there were problems, like a tuck arises under the oxygen existence under atmospheric air etc. In order to solve these troubles, these people proposed the approach of adding a photo-oxide generating agent as a sensitizer previously (JP,7-53614,A). However, if there are few additions of an optical radical initiator even if it is the constituent which added the photo-oxide generating agent, and when there was little quantity of light to irradiate, the optical exposure of long duration was needed and a still high sensitivity photopolymerization initiator system was desired.

[0003]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] The purpose of this invention is by solving the above-mentioned trouble, and irradiating the light of a near infrared region also under oxygen existence, since visible to offer the photopolymerization nature constituent which carries out a polymerization to high sensitivity.

[0004]

[Means for Solving the Problem] in order to solve the above-mentioned technical problem , since this invention person be more visible than the case where an organic cationic coloring matter compound and a photo-oxide generating agent live together when the specific organic pigment existed as a result of wholeheartedly research , the photosensitization operation be remarkably showed to the light of a near infrared region , and it find out carry out the polymerization of the monomer and/or oligomer which have one or more functional groups which have an ethylene nature unsaturated bond under atmospheric air , and in which a polymerization be possible to high sensitivity , and came to complete this invention . That is, this invention is a photopolymerization nature constituent constituted by the following (A) - (E)

component.

(A) At least one organic pigment chosen from the monomer which has one or more functional groups which have an ethylene nature unsaturated bond, and in which a polymerization is possible and/or (Oligomer B) photo-oxide generating agent [visible or organic / which has absorption in a near infrared region / cationic coloring matter compound (C) organic boron compound (D)] (E) azo pigment, an anthraquinone pigment, an isoindolinone pigment, an indigo pigment, a quinacridone pigment, a dioxazine pigment, a FUTARON pigment, a perylene pigment, a methine pigment, and an azomethine pigment [0005]

[Embodiment of the Invention] This constituent contains as a component the visible or specific organic pigment as the organic cationic coloring matter compound which has absorption in a near infrared region, the organic boron compound which is an optical radical initiator, a photo-oxide generating agent, and a photosensitizer with the compound which has one or more functional groups which have an ethylene nature unsaturated bond fundamentally, and in which a polymerization is possible. Since the polymerization of this constituent is carried out by the light or the light of a near infrared ray field, even if it is a constituent which contains an ultraviolet ray absorbent, for example, it has the advantage which can be painted [can be pasted up and] and printed easily and effectively, without being prevented by these ultraviolet ray absorbents. Moreover, there is an advantage which can paste up easily and effectively since an organic boron compound is efficient and a radical is generated by decomposing efficiently a photo-oxide generating agent since the photosensitization effectiveness is acquired when organic pigment and organic cationic coloring matter lives together, organic cationic coloring matter can absorb light continuously and efficiently through an organic pigment in the photoreaction decolorization or even after carrying out light color, an organic boron compound is efficient and a radical is generated, and changing into a carboxylic acid, can paint, and can be printed.

[0006] Hereafter, the constituent of this invention is explained in detail. Although anything can be used for it if the compound which has one or more functional groups which have the ethylene nature unsaturated bond which can be used for this invention, and in which a polymerization is possible is a compound which can carry out a radical polymerization, its compound which has at least one acryloyl radical or a methacryloyl radical in a molecule is fundamentally desirable.

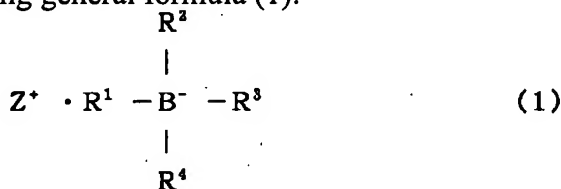
[0007] As an example of the compound which has at least one acryloyl radical or a methacryloyl radical in the molecule which can be used suitable for this invention As a monomer, methyl acrylate, ethyl acrylate, isopropyl acrylate, n-butyl acrylate, 2-ethylhexyl acrylate, isoamyl acrylate, Iso octyl acrylate, laurylacrylate, stearylacrylate, Tetrahydrofurfuryl acrylate, isobornyl acrylate, 2-hydroxyethyl acrylate, 2-hydroxypropyl acrylate, 2-hydroxy-3-phenoxypropylacrylate, 3-chloro-2-hydroxypropyl acrylate, 2-AKURIRO yloxy ethyl succinic acid, 2-AKURIRO yloxy ethyl phthalic acid, Acryloyl morpholine, N,N-dimethylacrylamide, N, and N-diethyl acrylamide, N,N-dimethylaminopropyl acrylamide, N, and N-dimethylamino ethyl acrylate, Phenoxy ethyl acrylate, butoxy ethyl acrylate, nonylphenoxyethyl acrylate, Tetraethylene glycol-4-nonylphenyl ether acrylate, Deca ethylene glycol-4-nonylphenyl ether acrylate, Dicyclopentenylacrylate, dicyclopentenyl oxy-ethyl acrylate, Tricyclo [5. 2.1.02, 6] deca nil acrylate, methyl methacrylate, Ethyl methacrylate, isopropyl methacrylate, n-butyl methacrylate, 2-ethylhexyl methacrylate, isoamyl methacrylate, iso OSOKU chill methacrylate, Isodecyl methacrylate, lauryl methacrylate, stearyl methacrylate, Tetrahydrofurfuryl methacrylate, isobornyl methacrylate, 2-hydroxyethyl methacrylate, 2-hydroxypropyl methacrylate, 2-hydroxy-3-phenoxy propyl methacrylate, 3-chloro-2-hydroxypropyl methacrylate, N and N-dimethylamino methyl methacrylate, N, and N-dimethylaminoethyl methacrylate, N and N-diethylamino methyl methacrylate, N, and N-diethylamino ethyl methacrylate, Phenoxy ethyl methacrylate, nonylphenoxyethyl methacrylate, Tetraethylene glycol-4-nonylphenyl ether methacrylate, Deca ethylene glycol-4-nonylphenyl ether methacrylate, Tricyclo [5. 2.1.02, 6] deca nil methacrylate, glycidyl methacrylate, 2-methacryloyl ethyl isocyanate, triethylene glycol diacrylate, Tetraethylene glycol diacrylate, neopentyl glycol diacrylate, 1,6-hexanediol diacrylate, dimethylol tricyclodecane diacrylate, Tripropylene glycol diacrylate, hexa propylene glycol diacrylate, 2 - Hydroxy-1-acryloxy-3-meta-chestnut ROKISHI propane, Trimethylolpropane triacrylate, a pentaerythritol thoria chestnut rate, Pentaerythritol tetraacrylate, ethylene glycol dimethacrylate,

Diethylene-glycol dimethacrylate, triethylene glycol dimethacrylate, Neopentyl glycol dimethacrylate, 1,3-butanediol dimethacrylate, 1,4-butanediol dimethacrylate, 1, 6-hexanedioldimethacrylate, trimethylolpropanetrimethacrylate, etc. can be mentioned.

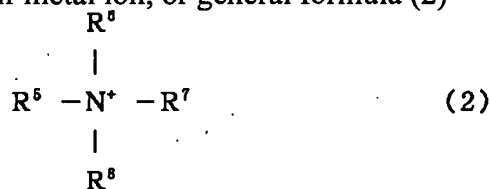
[0008] As oligomer, moreover, epoxy oligomer [trade name:UE8200 (the Dainippon Ink chemistry company make), SP-1529X, SP-1509X (Showa High Polymer Co., Ltd. make), YPB-40AM40 (Tohto Kasei Co., Ltd. make), NK ester A-BPE -4, NK ester BPE-200, NK ester BPE-500, NK ester BPE-1300 (new Nakamura chemistry company make), Epoxy ester 3002M, epoxy ester 3000A(Kyoeisha fatty chemistry company make)], Urethane oligomer [U-4HA, U-6HA, U-324A, U-200AX, U-340AX, UA-311 (new Nakamura chemistry company make), UN-9000PEP, UN-5200, and UN-9200A (Neagari industrial company make)] etc. can be mentioned.

[0009] Visible or the organic cationic coloring matter compound which has absorption in a near infrared region is expressed with general formula D⁺-M⁻ (D⁺ shows cationic coloring matter and M⁻ shows an organic or inorganic anion), and a typical thing is [which can be used for this constituent] a poly methine system coloring matter compound, a diphenylmethane system coloring matter compound, or a triphenylmethane dye compound. It can use, even if independent in what was suitably chosen as this constituent from these groups, or even if it combines two or more kinds. The example of the aforementioned organic cationic coloring matter which can be used for the purpose of this invention is indicated by for example, Ogawara editing "a coloring matter handbook", Kodansha, 345-417 etc. pages, etc. The example of the especially suitable organic cationic coloring matter for the purpose of this invention is given to Table 1 with the maximum absorption wavelength (λ_{max}). However, it cannot be overemphasized that this invention is not what is limited to these coloring matter.

[0010] The organic boron compound which can be used for this invention is expressed with the following general formula (1).



Boron ion, R¹, R², R³, and R⁴ among [type B- An alkyl group, An aryl group, an aralkyl radical, an ARUKA reel radical, an alkenyl radical, an alkynyl group, It is the radical chosen from an ant cyclic radical, a hetero cyclic radical, or an allyl group, even if respectively the same, you may differ, and two or more pieces may join together, cyclic structure may be formed, and it is Z⁺. Alkali-metal ion, alkaline-earth-metal ion, or general formula (2)



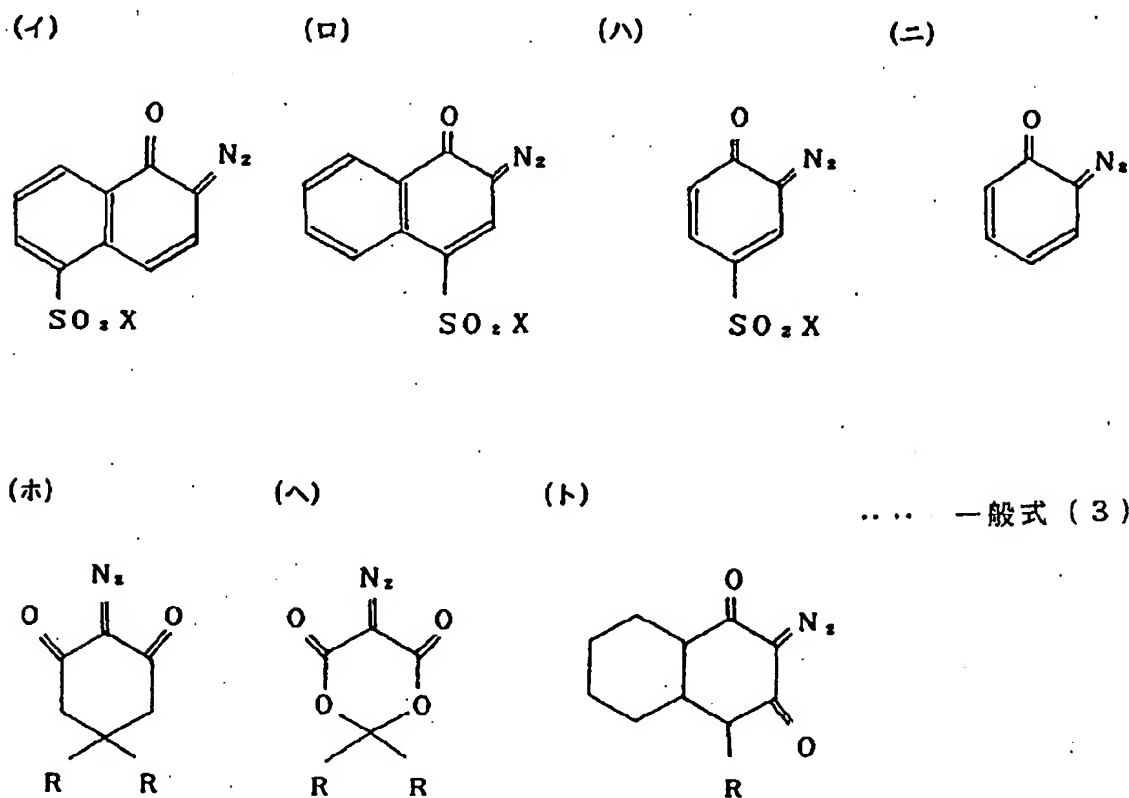
it is the ammonium ion expressed with (it is the radical chosen from hydrogen, an alkyl group, an aryl group, an aralkyl radical, an ARUKA reel radical, an alkenyl radical, an alkynyl group, an ant cyclic radical, a hetero cyclic radical, or an allyl group, you may differ even if respectively the same, and two or more pieces may join together, and R⁵, R⁶, R⁷, and R⁸ may form cyclic structure among a formula) -]

[0011] As an example of the above-mentioned general formula (1), it is tetramethylammonium. n-butyl trianisyl boron, Tetramethylammonium n-butyl triphenyl boron, tetramethylammonium n-octyl trianisyl boron, Tetramethylammonium n-octyl triphenyl boron, tetramethylammonium n-butyl tritolyl boron, Tetramethylammonium n-butyl triphenyl silyl boron, Tetraethylammonium n-butyl trianisyl boron, tetraethylammonium n-butyl triphenyl boron, Tetraethylammonium n-octyl trianisyl boron,

tetraethylammonium n-octyl triphenyl boron, Tetraethylammonium n-butyl triphenyl silyl boron, Tetraethylammonium n-butyl tritolyl boron, tetraethylammonium Tetra-n-butyl boron, Trimethyl hydrogen ammonium n-butyl trianisyl boron, trimethyl hydrogen ammonium n-butyl triphenyl boron, Triethyl hydrogen ammonium n-butyl trianisyl boron, triethyl hydrogen ammonium n-butyl triphenyl boron, Tetra-hydrogen ammonium n-butyl trianisyl boron, tetra-hydrogen ammonium n-butyl triphenyl boron, Tetra-hydrogen ammonium Tetra-phenyl boron, tetra-n-butyl ammonium n-butyl trianisyl boron, Tetra-n-butyl ammonium n-butyl triphenyl boron, Tetra-n-butyl ammonium n-butyl tritolyl boron, tetra-n-butyl ammonium n-butyl triphenyl silyl boron, Sodium n-butyl triphenyl boron, sodium n-butyl tritolyl boron, Sodium Tetra-phenyl boron, potassium n-butyl triphenyl boron, potassium n-butyl tritolyl boron, potassium Tetra-phenyl boron etc. can be mentioned.

[0012] The photo-oxide generating agent which can be used for this constituent is a compound which generates inert gas by the photochemical reaction and changes with the moisture in a system to a carboxylic acid. The example of the aforementioned photo-oxide generating agent which can be used for the purpose of this invention is indicated by for example, photopolymer gathering-for-friendly-discussion editing "a sensitive-material list book", the **** exudation version, 16 pages and volume "photopolymer handbook" Kogyo Chosakai Publishing 13 - on photopolymer gathering for friendly discussion, 56-61 etc. pages, etc. The example of representation is shown in the following general formulas (3).

[Formula 1]



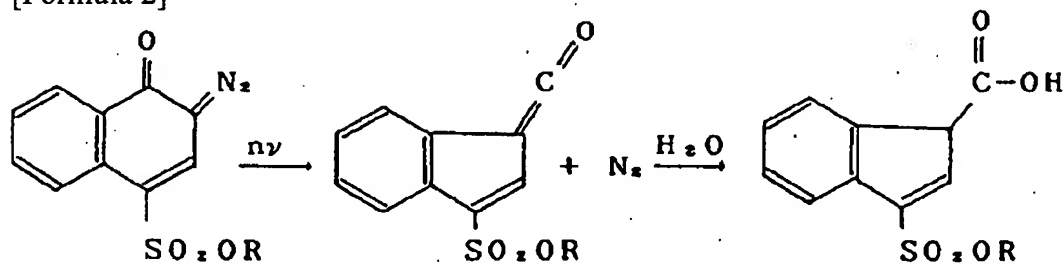
[-- X is a halogen anion, an oxygen acid salt, NR₂-, MO-, or RO- among a formula, and M expresses the compound which has two or more aryl groups in which alkali metal thru/or alkaline earth metal, and R have hydrogen, an alkyl group, an aryl group, an aralkyl radical, a hetero cyclic radical, or at least one orthoquinone IADO radical thru/or aralkyl radicals, or orthoquinone diazido residue of a general formula (3).]

[0013] As an example of the concrete compound of the above-mentioned general formula (3) 1, 2-naphthoquinone-2-diazido-4-sulfonic-acid chloride, 1, 2-naphthoquinone-2-diazido-4-sulfonic-acid sodium, 1, a 2-naphthoquinone-2-diazido-4-sulfonic-acid potassium, 1, 2-naphthoquinone-2-diazido-4-

sulfonic-acid methyl, 1, 2-naphthoquinone-2-diazido-4-sulfonic-acid ethyl, 1, 2-naphthoquinone-2-diazido-4-sulfonic-acid hexyl, 1, 2-naphthoquinone-2-diazido-4-sulfonic-acid lauryl, 1, 2-naphthoquinone-2-diazido-4-sulfonic-acid phenyl, 1,2-naphthoquinone-2-diazido-4-sulfonic-acid 2-methylphenyl, 1,2 - Naphthoquinone-2-diazido-4-sulfonic-acid 4-methylphenyl, 1, 2-naphthoquinone-2-diazido-5-sulfonic-acid chloride, 1, 2-naphthoquinone-2-diazido-5-sulfonic-acid sodium, An 1,2-naphthoquinone-2-diazido-5-sulfonic-acid potassium, 1, 2-naphthoquinone-2-diazido-5-sulfonic-acid methyl, 1, 2-naphthoquinone-2-diazido-5-sulfonic-acid ethyl, 1, 2-naphthoquinone-2-diazido-5-sulfonic-acid capryl lactam, 1, 2-naphthoquinone-2-diazido-5-sulfonic-acid cetyl, 1, 2-naphthoquinone-2-diazido-5-sulfonic-acid phenyl, 1,2 - Naphthoquinone-2-diazido-5-sulfonic-acid 2-methylphenyl, 1,2 - Naphthoquinone-2-diazido-5-sulfonic-acid 4-methylphenyl, 1, 2-benzoquinone-2-diazido-4-sulfonic-acid chloride, 1, 2-benzoquinone-2-diazido-4-sulfonic-acid sodium, 1, 2-benzoquinone-2-diazido-4-sulfonic-acid potassium, 1, 2-benzoquinone-2-diazido-4-sulfonic-acid methyl, 1, 2-benzoquinone-2-diazido-4-sulfonic-acid ethyl, 1, 2-benzoquinone-2-diazido-4-sulfonic-acid capryl lactam, 1, 2-benzoquinone-2-diazido-4-sulfonic-acid DESHIRU, 1, 2-benzoquinone-2-diazido, and ethylene glycol, The condensate of aliphatic series diols, such as 1, 3-propanediol, 1, 6-hexandiol, 1, and 10-Deccan diol, and 1 and 2-naphthoquinone-2-diazido-4(or -5)-sulfonic-acid chloride, A hydroquinone, a catechol, resorcinol, pyrogallol, bisphenol A, The condensate of aromatic series hydroxy groups, such as Bisphenol S and a hydroxy benzophenone, and 1 and 2-naphthoquinone-2-diazido-4(or -5)-sulfonic-acid chloride, The condensate of phenol resin, alkylation phenol resin, and 1 and 2-naphthoquinone-2-diazido-4(or -5)-sulfonic-acid chloride etc. can be mentioned.

[0014] Although a carboxylic acid is generated by the photochemical reaction as the photo-oxide generating agent was described above, the reaction is shown in the following general formula (4) taking the case of an 1,2-naphthoquinone-2-diazido-4-sulfonate.

[Formula 2]



... 一般式 (4)

The organic pigments which can be used for this invention are an azo pigment, an anthraquinone pigment, an isoindolinone pigment, an indigo pigment, a quinacridone pigment, a dioxazine pigment, a FUTARON pigment, a perylene pigment, a methine pigment, and an azomethine pigment. Especially in these, a dioxazine pigment is desirable. The example of each typical pigment is given to Table 2.

However, it cannot be overemphasized that this invention is not what is limited to these pigments.

[0015] The blending ratio of coal of the compound, visible or the organic cationic coloring matter compound which has absorption in a near infrared region, the organic boron compound, photo-oxide generating agent, and organic pigment which have one or more functional groups which have an ethylene nature unsaturated bond, and in which a polymerization is possible in the photopolymerization nature constituent of this invention Although not limited especially, when the monomer and/or oligomer which have one or more functional groups which have an ethylene nature unsaturated bond, and in which a polymerization is possible are made into the 100 weight sections, visible or the organic cationic coloring matter compound which has absorption in a near infrared region Within the limits of 0.005 - 5 weight section, An organic boron compound within the limits of 0.05 - 3 weight section still more preferably Within the limits of 0.01 - 10 weight section, It is desirable to consider as within the limits of

0.2 - 5 weight section still more preferably. It is appropriate 0.005 - 5 weight sections, and that an organic pigment adds [a photo-oxide generating agent] still more preferably within the limits of 0.0001 - 1 weight section within the limits of 0.05 - 3 weight sections preferably within the limits of 0.005 - the 0.5 weight section. Thus, even if the above-mentioned organic pigment is little, the operation effectiveness of photopolymerization is very large.

[0016] if there are few organic boron compounds which are an organic cationic coloring matter compound and an optical radical initiator than the aforementioned range -- optical activity -- being inadequate (a radical yield being inadequate) -- it becomes [become, and / become the lack of hardening or / the setting time] long and is inconvenient. Moreover, even if it blends across the aforementioned range, adhesive strength, paint film reinforcement, and printing stability seldom improve, but become the factor in which cost increases. Since it will react by the radical comrade and radical growth reaction will stop if many radical initiators are generally added, it is hard to obtain the amount polymerization object of macromolecules. Although little direction of the addition of a radical initiator is good in order to obtain the polymerization object of the amount of giant molecules, the setting time becomes long or becomes the lack of hardening. Addition of a photosensitizer is very effective as an approach for canceling these inconvenient points. Although addition of an organic pigment is effective as a photosensitizer, even if [than the range of the aforementioned addition] more [at least / again / too], the photosensitization effectiveness by the interaction of an organic pigment and an organic cationic coloring matter compound and the interaction of an organic pigment and a photo-oxide generating agent is not acquired. Since there are too many yields of a radical even if it is necessary to carry out a photo-oxide generating agent to more than the 0.005 weight section at this interaction and as described above, and it exceeds 5 weight sections and termination reaction becomes easy to occur, the molecular weight of a polymerization object does not go up.

[0017] To the photopolymerization nature constituent of this invention, chlorination polyolefin resin, chlorination polyester resin, a rubber component, a tackifier, a color, a pigment, filler ultraviolet ray absorbents (talc, silica gel, an alumina, calcium carbonate, etc.), an anti-oxidant, a thickener, a thixotropy agent, a suspending agent, a flattening agent, a solvent, etc. can be added if needed.

[0018] The photopolymerization nature constituent of this invention can be used for the application of screen-stencil, monotonous printing, Toppan Printing, metal surface treatment, ink, a coating, adhesives, a bulking agent, etc. Since the photopolymerization nature constituent of this invention will be hardened to high sensitivity if the light or the light of a near infrared ray field is irradiated, as the light source, each of an incandescence ball, a halogen ball, a xenon ball, a krypton ball, fluorescent lamps, LED, its sunlight, etc. is usable. Optical reinforcement and irradiation time are experimentally determined in consideration of photosensitivity, thickness, etc. whenever [light transmission / of the constituent spreading section]. Since the ultraviolet rays that for a photopolymerization reaction used on the occasion of hardening are not used for this constituent, it has the advantage in which a man day, a facility, and the cure against security are slight, and live. [many]

[0019] Next, an example and the example of a comparison explain this invention still more concretely. However, this invention is not limited by these examples. The name and the contents of the component used in the following example are shown below.

organic cationic coloring matter compound (refer to Table 1 for structure expression): -- crystal violet (BASIC violet 3); -- a structure expression -- D12 of Table 1 [X=N(CH₃)₂] -- reference 1, 1, and 5 and 5-tetrakis-(4-diethylaminophenyl) pen TAJIENIRIUMU Para toluenesulfonic acid; -- a structure expression -- D10 of Table 1 -- reference [0020] organic pigment (refer to Table 2 for structure expression): -- the pigment violet 23 (carbazole violet --) dioxazine pigment; -- a structure expression -- (14) of Table 2 -- reference pigment violet 37(dioxazine pigment); -- a structure expression -- (15) of Table 2 -- the reference pigment blue 60 (indanthrone blue --) Indanthrene pigment; -- a structure expression -- (5) of Table 2 -- the reference pigment red 202 (a dichloro Quinacridone Magenta --) quinacridone pigment; -- a structure expression -- (18) of Table 2 -- reference pigment red 88(thioindigo Bordeaux, indigo pigment); -- a structure expression -- (8) of Table 2 Reference [0021] ultraviolet ray absorbent: -- 2-(2'-hydroxy-3', 5'-G t-amyl phenyl)-benzotriazol steel plate: -- bonderized steel sheet

iron (it is described as "bonderized steel sheet iron" the Nippon Steel CORP. make and the following)
Light source: Tungsten halogen lamp YB18564, 100V500WH, wavelength of 370-900nm (it is described as a "halogen lamp" the Matsushita Electric Works, Ltd. make and the following)

[0022]

[Example] The following constituent was applied so that it might become 70mmx50mm area on bonderized steel sheet iron at about 0.2mm in thickness, light was irradiated from the distance of 10cm at this, and time amount until a surface tuck is lost was measured. A result is shown in Table 3.

[0023]

(Example 1)

A component Loadings (weight section) epoxy oligomer (SP-1529X) 50 trimethylolpropane triacrylate 50 tetrahydrofurfuryl acrylate 5 isobornyl acrylate 52- hydroxy-1-acryloxy-3-meta-chestnut ROKISHI propane 21 and 2-naphthoquinone-2-diazido-4-sulfonic-acid chloride 0.13 tetra-n-butyl ammonium n-butyl triphenyl boron 0.41, 1 and 5, 5-tetrakis - (4-diethylaminophenyl)

Pen TAJIENIRIUMU Para toluenesulfonic acid 0.1 pigment violet 23 0.004 [0024]

(Example 2)

A component Loadings (weight section) epoxy oligomer (SP-1529X) 50 trimethylolpropane triacrylate 50 isobornyl acrylate 5 tetrahydrofurfuryl acrylate 52- hydroxy-1-acryloxy-3-meta-chestnut ROKISHI propane 21 and 2-naphthoquinone-2-diazido-4-sulfonic-acid chloride 0.13 tetra-n-butyl ammonium n-butyl triphenyl boron 0.41, 1 and 5, 5-tetrakis - (4-diethylaminophenyl)

Pen TAJIENIRIUMU Para toluenesulfonic acid 0.1 pigment violet 23 0.002 [0025]

(Example 3)

A component Loadings (weight section) epoxy oligomer (SP-1529X) 50 trimethylolpropane triacrylate 50 isobornyl acrylate 5 tetrahydrofurfuryl acrylate 52- hydroxy-1-acryloxy-3-meta-chestnut ROKISHI propane 21 and 2-naphthoquinone-2-diazido-4-sulfonic-acid chloride 0.13 tetra-n-butyl ammonium n-butyl triphenyl boron 0.41, 1 and 5, 5-tetrakis - (4-diethylaminophenyl)

Pen TAJIENIRIUMU Para toluenesulfonic acid 0.1 pigment violet 23 0.0042-(2'- hydroxy-3'-5'-G t-amyl phenyl)- Benzotriazol 1 [0026]

(Example 4)

A component Loadings (weight section) epoxy oligomer (SP-1529X) 50 trimethylolpropane triacrylate 50 isobornyl acrylate 5 tetrahydrofurfuryl acrylate 52- hydroxy-1-acryloxy-3-meta-chestnut ROKISHI propane 21 and 2-naphthoquinone-2-diazido-4-sulfonic-acid chloride 0.13 tetra-n-butyl ammonium n-butyl triphenyl boron 0.41, 1 and 5, 5-tetrakis - (4-diethylaminophenyl)

Pen TAJIENIRIUMU Para toluenesulfonic acid 0.1 pigment violet 37 0.004 [0027]

(Example 5)

A component Loadings (weight section) epoxy oligomer (SP-1509X) 50 trimethylolpropane triacrylate 50 isobornyl acrylate 5 acryloyl morpholine 52 - Hydroxy-1-acryloxy-3-meta-chestnut ROKISHI propane 21, 2-naphthoquinone-2-diazido-4-sulfonic-acid chloride 0.13 tetra-n-butyl ammonium n-butyl triphenyl boron 0.41, 1 and 5, 5-tetrakis - (4-diethylaminophenyl)

Pen TAJIENIRIUMU Para toluenesulfonic acid 0.1 pigment blue 60 0.005 [0028]

(Example 6)

A component Loadings (weight section) epoxy oligomer (SP-1509X) 50 trimethylolpropane triacrylate 50 isobornyl acrylate 5 acryloyl morpholine 52 - Hydroxy-1-acryloxy-3-meta-chestnut ROKISHI propane 21, 2-naphthoquinone-2-diazido-4-sulfonic-acid chloride 0.13 tetra-n-butyl ammonium n-butyl triphenyl boron 0.41, 1 and 5, 5-tetrakis - (4-diethylaminophenyl)

Pen TAJIENIRIUMU Para toluenesulfonic acid 0.1 pigment red 202 0.01 [0029]

(Example 7)

A component Loadings (weight section) epoxy oligomer (SP-1509X) 50 trimethylolpropane triacrylate 50 isobornyl acrylate 5 acryloyl morpholine 52 - Hydroxy-1-acryloxy-3-meta-chestnut ROKISHI propane 21, 2-naphthoquinone-2-diazido-4-sulfonic-acid chloride 0.13 tetra-n-butyl ammonium n-butyl triphenyl boron 0.41, 1 and 5, 5-tetrakis - (4-diethylaminophenyl)

Pen TAJIENIRIUMU Para toluenesulfonic acid 0.1 pigment red 88 0.01 [0030]

(Example 1 of a comparison)

A component Loadings (weight section) epoxy oligomer (SP-1509X) 50 trimethylolpropane triacrylate 50 isobornyl acrylate 5 tetrahydrofurfuryl acrylate 52- hydroxy-1-acryloxy-3-meta-chestnut ROKISHI propane 21 and 2-naphthoquinone-2-diazido-4-sulfonic-acid chloride 0.13 tetra-n-butyl ammonium n-butyl triphenyl boron 0.41, 1 and 5, 5-tetrakis - (4-diethylaminophenyl)

Pen TAJIENIRIUMU Para toluenesulfonic acid 0.1 [0031]

(Example 2 of a comparison)

A component Loadings (weight section) epoxy oligomer (SP-1509X) 50 trimethylolpropane triacrylate 50 isobornyl acrylate 5 acryloyl morpholine 52 - Hydroxy-1-acryloxy-3-meta-chestnut ROKISHI propane 21, 2-naphthoquinone-2-diazido-4-sulfonic-acid chloride 0.13 tetra-n-butyl ammonium n-butyl triphenyl boron 0.41, 1 and 5, 5-tetrakis - (4-diethylaminophenyl)

Pen TAJIENIRIUMU Para toluenesulfonic acid 0.1 crystal violets 0.1 [0032]

(Example 3 of a comparison)

A component Loadings (weight section) epoxy oligomer (SP-1509X) 50 trimethylolpropane triacrylate 50 isobornyl acrylate 5 acryloyl morpholine 52 - Hydroxy-1-acryloxy-3-meta-chestnut ROKISHI propane 21, 2-naphthoquinone-2-diazido-4-sulfonic-acid chloride 0.13 tetra-n-butyl ammonium n-butyl triphenyl boron 0.41, 1 and 5, 5-tetrakis - (4-diethylaminophenyl)

Pen TAJIENIRIUMU Para toluenesulfonic acid 0.1 crystal violets 0.01 [0033] Tuck dissolution time amount was measured about the constituent of the above-mentioned examples 1-7 and the examples 1-3 of a comparison. Tuck dissolution time amount is time amount until a constituent is lost with after [paint] solid. It is shown that hardening of photopolymerization is so early that this time amount is short. A measurement result is shown below.

[0034]

[Table 3]

	組成物のタック解消に要する光照射時間	
	組成物中の有機顔料	タック解消時間 (秒)
実施例 1	ピグメントバイオレット 2 3	1 5 0
実施例 2	ピグメントバイオレット 2 3	2 4 0
実施例 3	ピグメントバイオレット 2 3	1 5 0
実施例 4	ピグメントバイオレット 3 7	1 8 0
実施例 5	ピグメントブルー 6 0	1 8 0
実施例 6	ピグメントレッド 2 0 2	1 8 0
実施例 7	ピグメントレッド 8 8	2 0 0
比較例 1	なし	4 2 0
比較例 2	クリスタルバイオレット	3 6 0
比較例 3	クリスタルバイオレット	4 2 0

[0035] It is the monomer which has one or more functional groups in which examples 1-7 have an ethylene nature unsaturated bond, and in which a polymerization is possible and/or oligomer, and the photopolymerization nature constituent which consists of a visible or organic pigment of the specification as an organic boron compound, a photo-oxide generating agent, and a photosensitizer as the organic cationic coloring matter compound which has absorption in a near infrared region, and a radical initiator, and the examples 1-3 of a comparison are the constituents containing the organic cationic coloring matter compound which has absorption in a visible region instead of the constituent which do contain an organic pigment, and an organic pigment. The result of Table 3 shows that tuck dissolution time amount is remarkably shortened compared with the tuck dissolution time amount (for 420 seconds) of the organic pigment additive-free constituent of the example 1 of a comparison also in which these examples (for 150 - 200 seconds).

[0036] Moreover, although an example 3 is the constituent which added the ultraviolet ray absorbent, it is the same tuck dissolution time amount as an example 1, and carrying out a polymerization to high sensitivity, without being influenced at all of an ultraviolet ray absorbent is shown. Although the examples 2 and 3 of a comparison were the constituents which added organic cationic coloring matter instead of the organic pigment, in an addition comparable as the addition of an organic pigment, tuck dissolution time amount was not shortened at all, and even if it added 10 or more times, tuck dissolution time amount was not shortened, and the photosensitization operation was not seen. What tuck dissolution time amount shortened since an organic boron compound was efficient and a radical was generated by decomposing efficiently a photo-oxide generating agent since a photosensitization operation is discovered when organic pigment and organic cationic coloring matter lives together in this result, organic cationic coloring matter can absorb light continuously and efficiently through an organic

pigment in the photoreaction decolorization or even after carrying out light color, an organic boron compound is efficient and a radical is generated, and changing into a carboxylic acid is shown.

[0037]

[Table 1]

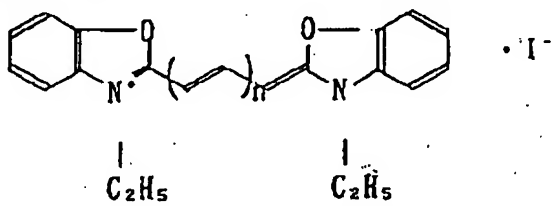
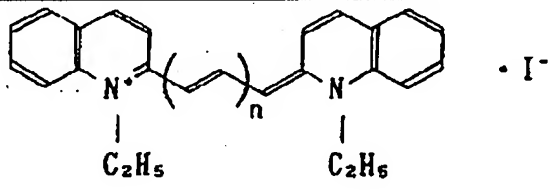
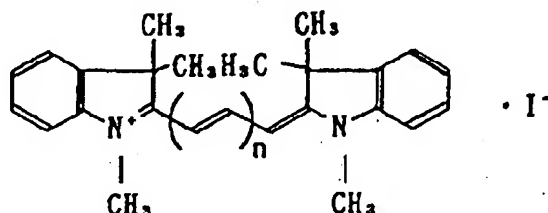
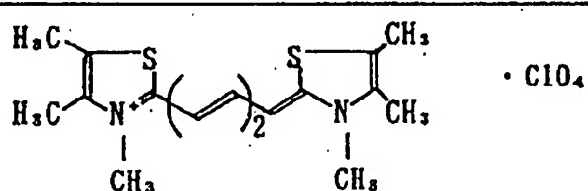

[0038]

[Table 2]

[0039]

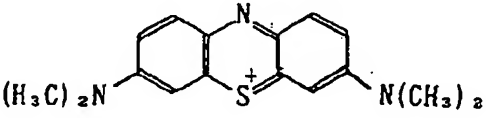
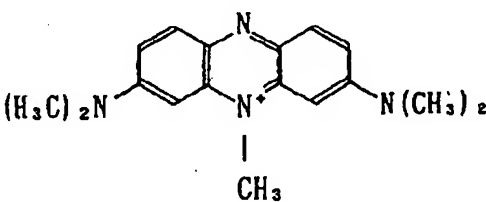
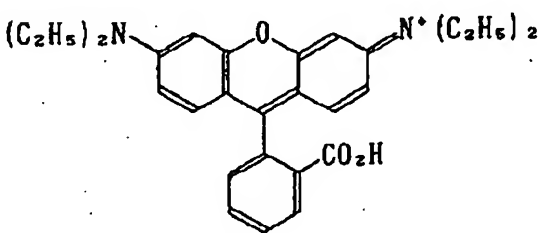
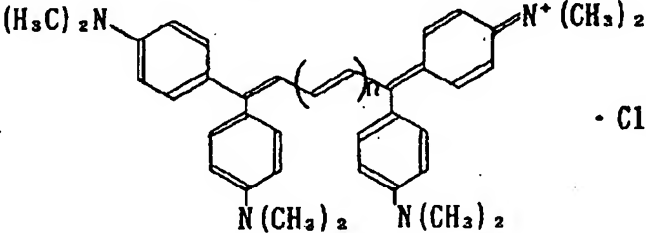
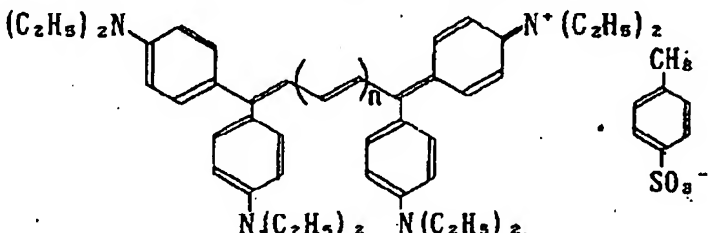
[Effect of the Invention] Since the photopolymerization nature constituents of this invention are the monomer which has one or more functional groups which have an ethylene nature unsaturated bond, and in which a polymerization is possible and/or oligomer, and a new photopolymerization nature constituent which can carry out a polymerization to high sensitivity with the light of a near-infrared field including an organic pigment as an organic boron compound, a photo-oxide generating agent, and a photosensitizer as visible or the organic cationic coloring matter compound which has absorption in a near infrared region, and a radical initiator since visible, they can carry out the polymerization of the constituent without a tuck by short-time optical exposure. Moreover, since ultraviolet rays are not used even if it is photopolymerization nature, even if the ultraviolet ray absorbent is contained in the constituent, the polymerization of the photopolymerization nature constituent of this invention can be carried out to high sensitivity.

[Table 1]

記号	構造式	λ_{max} (nm)
D 1		n=1 479 n=2 582 n=3 695
D 2		n=3 818
D 3		n=1 512 n=2 641 n=3 741
D 4		645
D 5		n=0 610 n=1 693 n=2 790 n=3 883

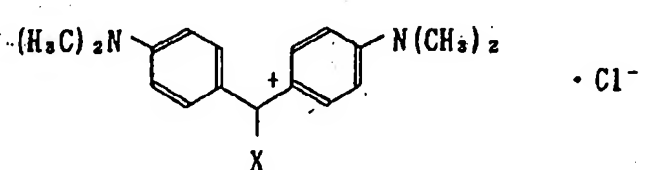
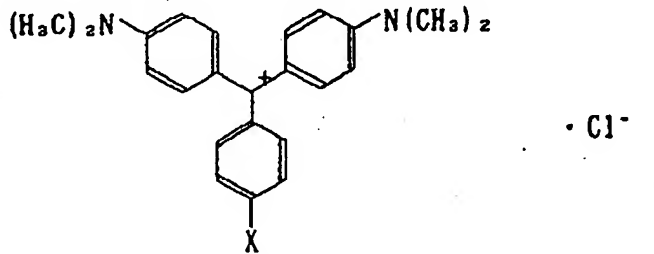
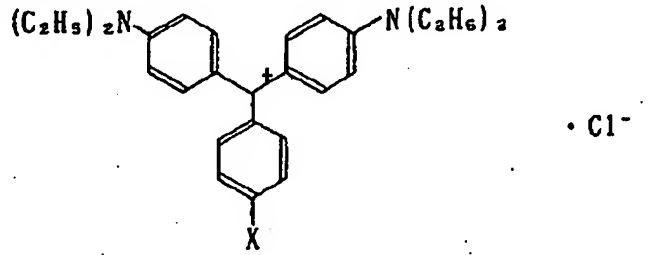
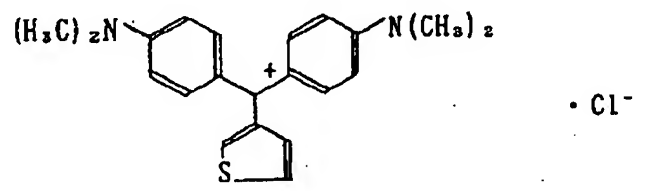
[Table 1]

(つづき)

記号	構造式	λ_{\max} (nm)
D 6	 $\cdot \text{Cl}^-$	655
D 7	 $\cdot \text{Cl}^-$	521
D 8	 $\cdot \text{Cl}^-$	555
D 9	 $\cdot \text{ClO}_4^-$	$n=0$ 740 $n=1$ 810 $n=2$ 911
D 10	 $\cdot \text{CH}_3\text{SO}_3^-$	$n=1$ 820

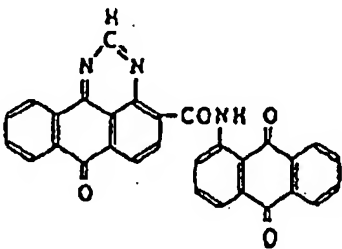
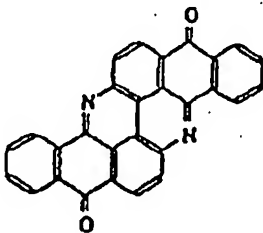
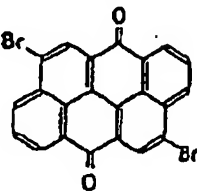
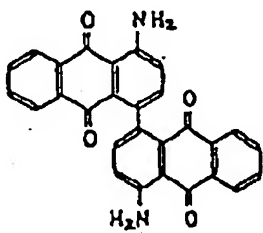
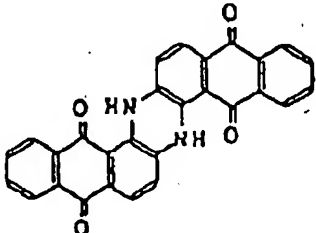
[Table 1]

(つづき)

記号	構造式	λ_{max} (nm)
D 11		$X=CH_3$ 606 $X=NH_2$ 433 $X=F$ 588 $X=CN$ 716 $X=Br$ 630
D 12		$X=OH$ 603 $X=CN$ 643 $X=OCH_3$ 608 $X=N(CH_3)_2$ 590
D 13		$X=CH_3$ 625 $X=OCH_3$ 616 $X=Cl$ 639 $X=CF_3$ 643
D 14		617

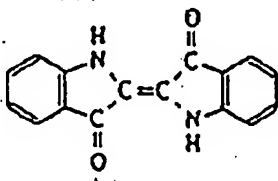
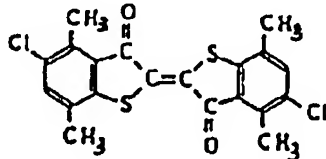
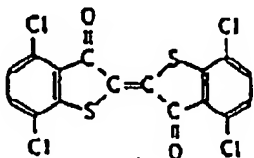
[Table 2]

ヌレン顔料

番号	一般名	構造式	色	カラーインデックス
(1)	アントラピリミジン イエロー		緑 み 黄	Pig. Yellow 108 Vat Yellow 20 C. I. 68420
(2)	フラバントロン イエロー		赤 み 黄	Pig. Yellow 24 Vat Yellow 1 C. I. 70600
(3)	アントアントロン オレンジ		黄 み 赤	Pig. Red 168 Vat Orange 3 C. I. 59300
(4)	ジアントラキノニル レッド		赤	Pig. Red 177 C. I. 65300
(5)	インドアントロン ブルー		青	Pig. Blue 60 Vat Blue 4 C. I. 69800

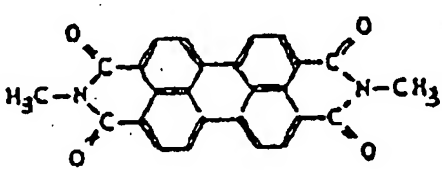
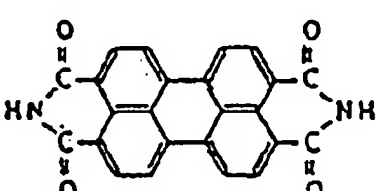
[Table 2]

(つづき)
インジゴ顔料

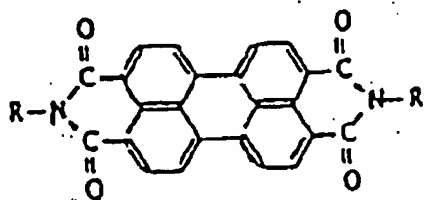
番号	一般名	構造式	色	カラーインデックス
(6)	インジゴブルー		青	Pig. Blue 66 Vat Blue 1 C. I. 73000
(7)	チオインジゴ マゼンタ		赤 紫	Pig. Violet 38 Vat Violet 3 C. I. 70600
(8)	チオインジゴ ボルドー		赤 み 紫	Pig. Red 88 C. I. 73312

[Table 2]

• (つづき)
ベリレン顔料

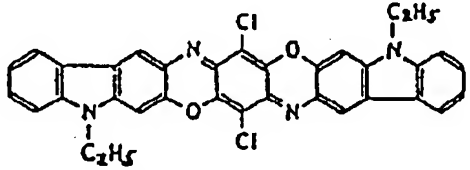
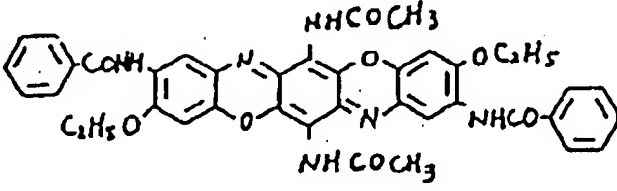
番号	一般名	構造式	色	カラーインデックス
(9)	ベリレンパーミリオン	$R = \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{OC}_2\text{H}_5$	赤	Pig. Red 123 C. I. 71145
(10)	ベリレンレッド BL	$R = \text{---} \text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_2 \text{---}$	赤	Pig. Red 149 C. I. 71137
(11)	ベリレンマルーン		暗い赤	Pig. Red 179 Vat Red 23 C. I. 71130
(12)	ベリレンレッド	$R = \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{N}=\text{N} \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---}$	赤	Pig. Red 178 C. I. 71155
(13)	ベリレンバイオレット		赤み紫	Pig. Violet 29 C. I. 71129

(9), (10), (12) は下記の構造式で夫々の R は上記に示す。



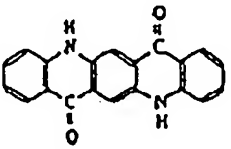
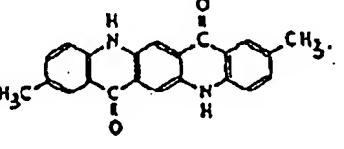
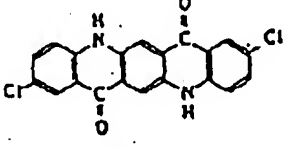
[Table 2]

(つづき)
ジオキサジン顔料

番号	一般名	構 造 式	色	カラーインデックス
(14)	カルバゾール バイオレット		紫	Pig. Violet 23 C. I. 51319
(15)			赤 み 紫	Pig. Violet 37

[Table 2]
(つづき)

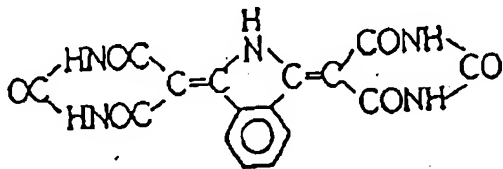
キナクリドン顔料

番号	一般名	構 造 式	色	カラーインデックス
(16)	無置換 キナクリドン		赤 紫	Pig. Violet 19 C. I. 73900
(17)	キナクリドンマゼンタ		赤 紫	Pig. Red 122 C. I. 73915
(18)	ジクロロキナクリドン マゼンタ		赤 紫	Pig. Red 202

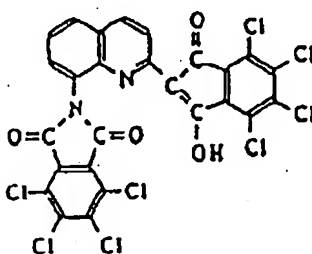
[Table 2]

• (つづき)

メチン・アゾメチン顔料

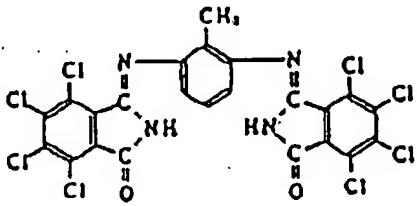
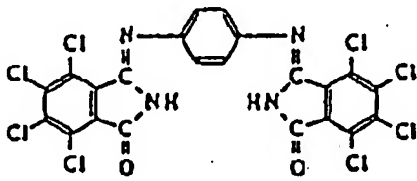
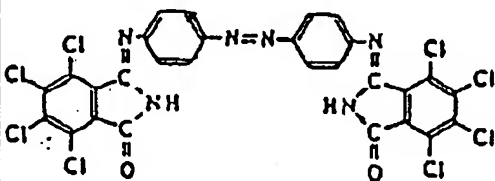
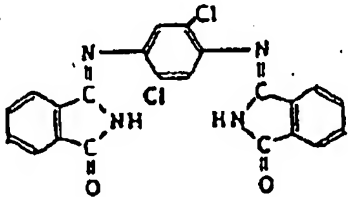
番号	構 造 式	色	カラーインデックス
(19)		黄	Pig. Yellow 139

フタロン顔料

番号	一般名	構 造 式	色	カラーインデックス
(20)	キノフタロイエロー		緑 み 黄	Pig. Yellow 138

[Table 2]

• (つづき)
イソインドリノン顔料

番号	一般名	構造式	色	カラーインデックス
(21)	イソインドリノン イエロ-G		緑 み 黄	Pig. Yellow 109
(22)	イソインドリノン イエロ-R		赤 み 黄	Pig. Yellow 110 C. I. 56280
(23)	イソインドリノン オレンジ		橙	Pig. Orange 61
(24)	イソインドリノン イエロ-		緑 み 黄	Pig. Yellow 173

[Translation done.]